



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**OPTICKÁ CHARAKTERIZACE POKROČILÝCH  
NANOMATERIÁLŮ S VYSOKÝM LATERÁLNÍM  
ROZLIŠENÍM**

OPTICAL CHARACTERIZATION OF ADVANCED NANOMATERIALS WITH A HIGH LATERAL RESOLUTION

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Petr Liška**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Petr Dvořák, Ph.D.**

**BRNO 2021**



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Bc. Petr Liška**  
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Petr Dvořák, Ph.D.**  
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## Optická charakterizace pokročilých nanomateriálů s vysokým laterálním rozlišením

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pokročilé nanomateriály s přímým zakázaným pásem (například perovskity) jsou velmi vhodné pro moderní aplikace v nanofotonice jako například diody nebo fotodetektory. Jejich optická charakterizace například pomocí fotoluminiscence je zcela zásadní pro jejich další vývoj. K tomu je také nutné použít speciální detekční metody s vysokým laterálním rozlišením.

### Cíle diplomové práce:

- 1) Provedte rešeršní studii na téma optické charakterizace pokročilých materiálů.
- 2) Experimentálně charakterizujte opticky aktivní materiály pomocí metod s vysokým laterálním rozlišením.

### Seznam doporučené literatury:

NOVOTNY, Lukas a Bert HECHT. Principles of nano-optics. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 978-1107005464.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty



## Abstrakt

Pokročilé nanomateriály vykazují oproti konvenčním materiálům zřetelné zlepšení určitých fyzikálních či funkčních vlastností. Takovými pokročilými materiály jsou například halogenidové olovnaté perovskity (HOP). Jedná se o skupinu hybridních organicko-anorganických materiálů s přímým zakázaným energiovým pásem vykazující unikátní optické vlastnosti. Vysoká kvantová účinnost fotoluminiscence dělá z nanokrystalů nebo tenkých vrstev HOP vhodné kandidáty pro výrobu diod emitujících světlo, solárních článků a LCD displejů. Jejich levná a nenáročná výroba společně s jejich unikátními optickými vlastnostmi činí z HOP jedny z nejrozvíjenějších materiálů posledních deseti let.

Cílem této diplomové práce je studium optických vlastností nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  pomocí metod s vysokým laterálním rozlišením. Nanokrystalové perovskity  $\text{CsPbBr}_3$  vykazují intenzivní anti-Stokesovu fotoluminiscenci. Jsou tak schopny emitovat světlo s nižší vlnovou délkou, než s jakou došlo k vybuzení fotoluminiscence. Příprava nanokrystalů probíhá dvěma různými způsoby: pomocí napařování, nebo krystalizací prekursoru v roztoku dimethylformamidu. Studována je morfologie, fotoluminiscenční vlastnosti a chemické složení jednotlivých nanokrystalů. Účelem studie je hlubší pochopení anti-Stokesovy fotoluminiscence nanokrystalů HOP a její závislosti na tvaru, velikosti a chemickém složení jednotlivých krystalů.

## Summary

Advanced nanomaterials show a significant improvement in certain physical or functional properties compared to conventional materials. Such advanced materials are, for example, lead halide perovskites (LHP). It is a group of hybrid organic-inorganic materials with a direct bandgap exhibiting unique optical properties. The high quantum efficiency of photoluminescence makes nanocrystals or thin films of LHP suitable candidates for the production of light-emitting diodes, solar cells and LCD displays. Their inexpensive and simple fabrication together with their unique optical properties makes LHP one of the most developed materials of the last decade.

This diploma thesis aims to study the optical properties of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals using high lateral resolution methods.  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals show intense anti-Stokes photoluminescence. These nanocrystals can emit light with a lower wavelength than that of the light that causes their photoluminescence. The nanocrystals are prepared in two different ways: by evaporation or by crystallization of the precursor in a solution of dimethylformamide. The morphology, photoluminescence properties and chemical composition of individual nanocrystals are studied. Each nanocrystal is studied individually and its size, shape, photoluminescence properties and chemical compounds are determined, which leads to a deeper understanding of the anti-Stokes photoluminescence of perovskite nanocrystals.

## Klíčová slova

halogenidové olovnaté perovskity,  $\text{CsPbBr}_3$ , anti-Stokesova fotoluminiscence, optická charakterizace, pokročilé nanomateriály

## Keywords

lead halide perovskites,  $\text{CsPbBr}_3$ , anti-Stokes photoluminescence, optical characterization, advanced nanomaterials

LIŠKA, P. *Optická charakterizace pokročilých nanomateriálů s vysokým laterálním rozlišením*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 91 s. Vedoucí Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Optická charakterizace pokročilých nanomateriálů s vysokým laterálním rozlišením“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

Bc. Petr Liška



Tímto bych rád poděkoval všem, kteří se přímo či nepřímo podíleli na úspěšném dokončení mé diplomové práce. V první řadě bych chtěl poděkovat především Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D., vedoucímu mé práce i mému mentorovi, který mě často zásobil mnoha cennými radami a připomínkami. Naše dlouhé diskuze pro mě byly velikou inspirací a naplnily mě nadšením nejen pro problematiku mé práce. Dále bych chtěl velmi poděkovat Ing. Tomáši Musálkovi a Matěji Nedvědovi za poskytnutí perovskitových vzorků i za odborné konzultace k výrobním postupům.

Velké díky patří Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi, Ph.D., za provedení detailních měření metodami SEM, TOF-SIMS a za odborné konzultace ke zpracování dat i k samotné chemické analýze krystalů. Děkuji Bc. Janu Krpenskému za vytvoření nemalého množství mikroskopických značek metodou FIB, což vedlo ke schopnosti analýzy jednotlivých krystalů a bez čehož by se tato práce nemohla pyšnit pseudo-korelativním přístupem k měření tolika analytickými metodami.

Rád bych poděkoval Ing. Kataríně Rovenské za změření XPS spekter perovskitových nanokrystalů, ale také za vřelé a podnětné rady při psaní mé práce. Ing. Veronice Hegrové bych rád poděkoval za změření korelovaného CPEM. Děkuji Ing. Lukáši Kachtíkovi za měření perovskitových krystalů metodou TEM a doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D., za měření perovskitových nanokrystalů metodou SEM a Augerovou spektroskopií.

Chtěl bych ale také poděkovat své rodině a svým přátelům, kteří mi byli po celou dobu mého studia značnou oporou. Největší dík však patří mým rodičům, kteří mě nikdy nepřestali podporovat a dovedli mě až na konec nelehké cesty studia na vysoké škole. Tato práce je věnována právě vám.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020 – 2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Petr Liška



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>1 Luminiscence</b>	<b>5</b>
1.1 Interakce elektromagnetického záření s látkou	6
1.1.1 Vibrační stavy a fonony	6
1.1.2 Elektronová struktura ideálního krystalu a energiové pásy	8
1.1.3 Emise, absorpce a mezipásové přechody	10
1.2 Fotoluminiscence	14
1.2.1 Princip a klasifikace fotoluminiscence	14
1.2.2 Přímé a nepřímé optické přechody	16
1.2.3 Anti-Stokesova fotoluminiscence	17
<b>2 Halogenidové olovnaté perovskity</b>	<b>21</b>
2.1 Vlastnosti halogenidových olovnatých perovskitů	22
2.1.1 Tolerance perovskitů vůči defektům krystalické mříže	22
2.1.2 Fotoluminiscence halogenidových olovnatých perovskitů	22
2.2 Využití a potenciální aplikace halogenidových olovnatých perovskitů	27
<b>3 Metody pro optickou charakterizaci pokročilých nanomateriálů</b>	<b>29</b>
3.1 Zobrazovací techniky	29
3.1.1 Rastrovací elektronová mikroskopie	29
3.1.2 Mikroskopie atomárních sil	30
3.1.3 Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli	31
3.2 Spektroskopické metody	33
3.2.1 Fotoluminiscenční mapování	33
3.2.2 Ramanova spektroskopie	35
3.2.3 Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů	37
<b>4 Optická charakterizace nanokrystalů perovskitu CsPbBr<sub>3</sub></b>	<b>39</b>
4.1 Příprava vzorků	39
4.2 Morfologie nanokrystalů perovskitu CsPbBr <sub>3</sub>	39
4.2.1 Morfologie krystalů z epitaxního růstu	43
4.2.2 Morfologie krystalů z roztoku	45
4.3 Luminiscenční vlastnosti nanokrystalů perovskitu CsPbBr <sub>3</sub>	48
4.3.1 Luminiscence krystalů z epitaxního růstu	49
4.3.2 Luminiscence krystalů z roztoku	52
4.4 Chemická analýza nanokrystalů perovskitu CsPbBr <sub>3</sub>	53

5	Vliv morfologie a chemického složení nanokrystalů CsPbBr <sub>3</sub> na jejich fotoluminiscenční vlastnosti	61
6	Závěr	75
	Literatura	77
	Seznam zkratek	87
	Dodatek A - Metoda zpracování obrazu IHS	89



# Úvod

Minulé století se neslo ve znamení rozvoje a značného technologického pokroku ve všech odvětvích lidského bádání. Technologie lidem otevřely naprosto nový a neprozkoumaný svět možností. Člověk stanul na Měsíci, potopil se na dno Mariánského příkopu, osídlil oběžnou dráhu své mateřské planety a k dalším planetám vyslal nespočet průzkumných sond a robotů. O světě kolem nás víme mnohem víc než kdy dřív, a přesto se potýkáme se stále více problémy a komplexnějšími výzvami, které jsou doslova na hranicích lidského chápání a možností. Všechny tyto výzvy mají však společného jmenovatele – energii.

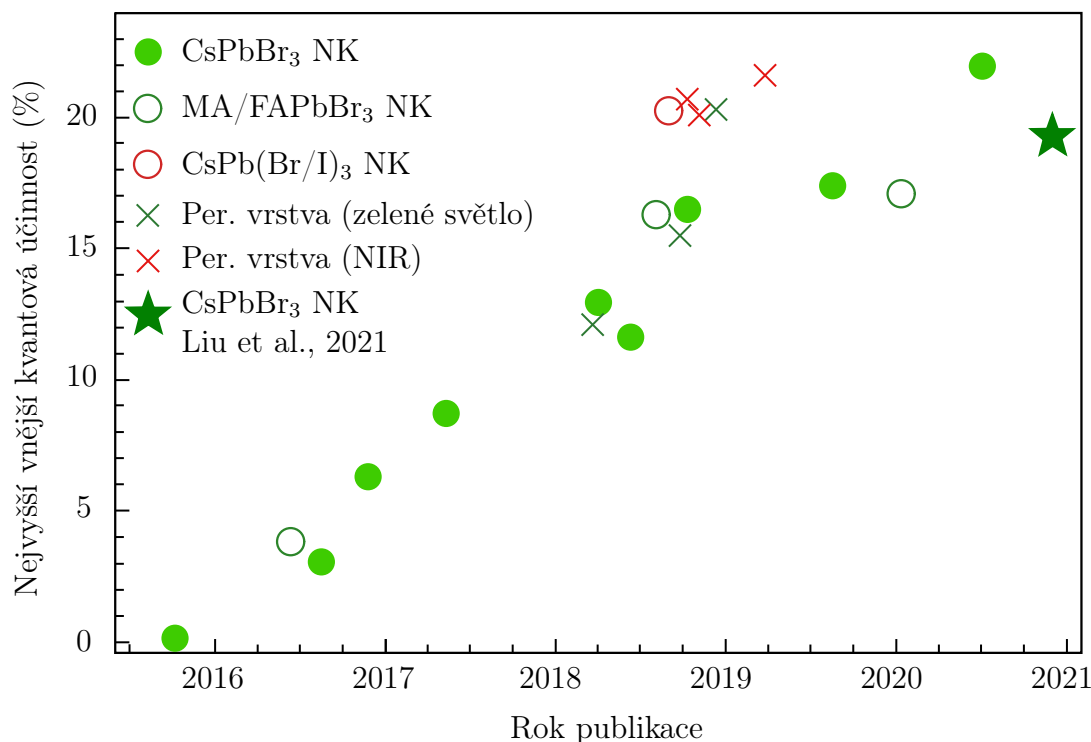
Energetická náročnost každým rokem stále roste nejen s počtem obyvatel na naší planetě, ale také se stále vyššími požadavky na fungování nejnovějších zařízení. Více než polovinu našeho stávajícího energetického průmyslu tvoří neobnovitelné zdroje. Ty znečišťují naše ovzduší a mají pramalou energetickou účinnost, jelikož je spousta uvolněné energie při jejich zpracovávání nenávratně ztracena. Cílem lidského snažení v posledních letech je naleznout udržitelný, obnovitelný energetický zdroj, který by navíc nenávratně nepoškozoval již tak křehký ekosystém naší planety.

Nejryzejším zdrojem energie, který lidstvo zná, je naše Slunce. Energie ze Slunce je na Zemi přenášena v podobě světla, které dopadá na povrch naší planety a zužitkovávají ho zde rostliny, zvířata i lidé. Sluneční energii potřebujeme jak pro správnou funkci biochemických procesů probíhajících v našem těle, tak pro produkci životně důležitého kyslíku v rostlinách v rámci procesu fotosyntézy. Podobně jako rostliny se lidstvo díky Einsteinově vysvětlení fotoelektrického jevu [1] naučilo využívat světlo jako zdroj elektrické energie. K pokrytí části našich energetických potřeb tak dnes slouží i nemalé množství solárních elektráren.

Světlo je natolik esenciální komoditou, že jsme se ho naučili produkovat i sami bez extrémních podmínek panujících na naší nejbližší hvězdě. Pro produkci světla využíváme mj. jevu luminiscence, při kterém dochází k emisi světla v rámci vnitřních elektronových přechodů v látce. Společně se zpracováním a produkcí světla souvisí již výše zmíněná veličina, a to je často nízká účinnost těchto procesů.

Poměrně nedávno se dostalo nevídané pozornosti skupině materiálů zvané halogenidové olovnaté perovskity (HOP). Tyto materiály, zkoumané ve formě nanokrystalů, tenkých vrstev, nanodrátů nebo kvantových teček, získaly svou popularitu díky své neobyčejně vysoké hodnotě kvantové účinnosti luminiscence, jejich levné a nenáročné výrobě a jejich potenciálnímu využití ve fotovoltaice [2, 3]. Využitelnost HOP ve fotovoltaice demonstruje například zkušební solární elektrárna v Řecku, která je založená na kombinaci HOP a grafenu [4].

Co je na HOP ale vskutku zajímavé, je neuvěřitelně rychlý vývoj jejich účinnosti. Na obrázku 1 je zobrazena závislost vnější kvantové účinnosti diod emitujících světlo využívajících nanokrystalů či tenkých vrstev HOP. Vidíme, že za posledních pět let jejich kvantová účinnost výrazně vzrostla. Z několika mála procent účinnosti nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  z roku 2016 se účinnost diod emitujících světlo na bázi HOP dnes pohybuje okolo hodnoty 20 %.



**Obrázek 1:** Chronologická evoluce vývoje vnější kvantové účinnosti diod emitujících světlo využívajících hybridních anorganických či organických HOP. Jedná se buď o nanokrystalů (NK) perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  a MA/FAPb(Br/I)<sub>3</sub> nebo perovskitové tenké vrstvy emitující zelené světlo, popřípadě záření z blízké infračervené oblasti (NIR z angl. *Near-InfraRed*). Převzato a upraveno z [3].

HOP nachází stále další uplatnění a jedná se o velmi citované a zkoumané materiály [5]. Kromě využití ve fotovoltaice a pro výrobu diod emitujících světlo se hovoří o využití HOP pro detektory vysokoenergieových gamma paprsků, fotokatalyzátory chemických procesů, konvertory vlnových délek či pro využití tenkých HOP vrstev k přenosu informací velmi sofistikovanými vlnovody [6, 7, 8, 9].

Předložená diplomová práce se zabývá studiem nanokrystalů plně anorganického perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ , který vykazuje silnou anti-Stokesovu fotoluminiscenci. Je tedy schopný konvertovat delší vlnové délky dopadajícího světla na kratší [10]. Nanokrystal perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  byly podrobeny analýze metodami s vysokým laterálním rozlišením, čímž bylo možné kvalitativně popsat morfologii jednotlivých nanokrystalů a určit jejich fotoluminiscenční vlastnosti i chemické složení. Cílem této práce bylo vytvoření souboru dat pro kvalitativní zhodnocení optických vlastností perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  připravovaných na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) FSI VUT v Brně.

# 1. Luminiscence

Luminiscenci můžeme v doslovném překladu z latiny chápat jako „slabou záři“. Tuto slabou záři v odstínech studených barev v přírodě mohlo lidstvo pozorovat od nepaměti, ať už to bylo světélkování různých druhů hmyzu, hub nebo mořských řas. Ačkoliv byla luminiscence velmi dobře známým úkazem, první užití slova luminiscence k popisu daného fyzikálního jevu se objevilo až roku 1888 v článku Eilharda Wiedemanna. V tomto článku popisuje Wiedemann luminiscenci jako jev záření tělesa, který není způsobený zvýšením jeho teploty [11]. Tato definice však nedokázala odlišit luminiscenci od dalších druhů „chladného“ záření způsobených emisí světla přesahující pozadí tepelné emise, například Rayleighova a Ramanova rozptylu nebo Čerenkovova záření [12].

Ucelenější definici luminiscence, která ji odlišila od dalších druhů chladného záření, podal roku 1951 Sergej Ivanovič Vavilov ve svém pojednání „O teplém a studeném světle: tepelné záření a luminiscence“ [13]. Ve své knize Vavilov popisuje luminiscenci jako nadměrnou emisi elektromagnetického záření přesahující termální emisi tělesa v dané spektrální oblasti a za dané teploty. Současně formuluje požadavek na konečnou dobu trvání, tedy že záření nezmizí okamžitě po odstranění příčiny, která jej vyvolala.

Dodatek v definici v podobě požadavku na dobu trvání zdůvodňuje Vavilov pomocí jednoduchého fyzikálního modelu, kdy světelné kmitavé procesy v molekule nahrazuje kyvadlem na niti. Pokud rozkmitáme kyvadlo na jeho vlastní frekvenci, tak se kyvadlo bude pohybovat i po odstranění budící síly, dokud ho nezastaví třecí síly. Takto definujeme luminiscenci, která může trvat od setin sekundy po dobu několika hodin. Rozkmitáme-li však kyvadlo na jiné frekvenci než na jeho vlastní frekvenci, vybudíme v kyvadle nucené kmity, které ustanou po odstranění budící síly. Takto odlišujeme luminiscenci od výše zmíněného Rayleighova a Ramanova rozptylu a dalších záření, které ustanou ve chvíli, kdy odstraníme příčinu jejich vzniku [13].

Ve své definici se Vavilov příliš nemýlil. Dnes definujeme luminiscenci jako nerovnovážné záření, které převyšuje pozadí tepelné emise a vyvstává v přítomnosti přechodných procesů transformace energie mezi absorpcí a emisí. Trvání luminiscence a její vyhasínání jsou přímými důsledky těchto přechodných procesů, přičemž luminiscenční spektrum je dáno strukturálními vlastnostmi materiálu [12].

V této kapitole se seznámíme se základními principy a fyzikálními jevy, které jsou pro studium luminiscenčních vlastností důležité. Zaměříme se hlavně na vibrační stavy a elektronovou strukturu pevných látek společně s optickými přechody v polovodičích.

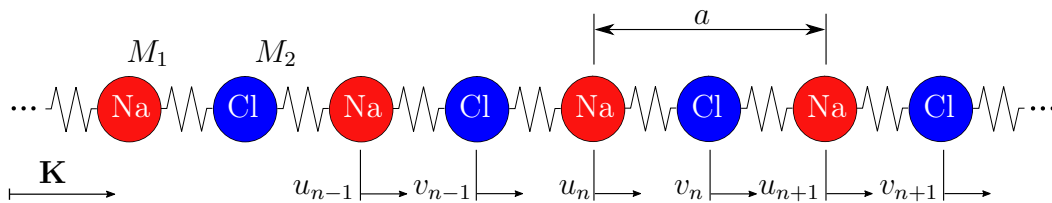
## 1.1 Interakce elektromagnetického záření s látkou

Hmota se skládá z atomů. Ty mohou existovat odděleně a interagovat mezi sebou pouze slabě, například ve formě plynu, nebo mohou být vázány pevnými vazbami a tvořit tak větší celky. Skupenství, ve kterém atomy kmitají okolo svých rovnovážných poloh a jsou rozmístěny v konfiguraci s lokálně nejmenší potenciální energií, se nazývá pevné. V pevných látkách se atomy neprojevují jednotlivě, ale tvoří jeden celek, který je definován jeho krystalickou a elektronovou strukturou.

Strukturální a elektronové vlastnosti jako jsou krystalová symetrie, elektronové pásy, vibrační stavy, hustota stavů nebo delokalizované stavy a kolektivní excitace udávají odezvu pevných látek na vnější podněty a definují tak jejich elastické, tepelné, vodivostní nebo optické vlastnosti. V této sekci prozkoumáme vlastnosti pevných látek v rámci *adiabatické aproximace*, která je založena na představě pohybu elektronů v okamžité statické konfiguraci iontů. Tato aproximace nám dovoluje vyšetřovat odděleně vibrační dynamiku a elektronové vlastnosti pevných látek [14, 15, 16, 17].

### 1.1.1 Vibrační stavy a fonony

Uvažujme elastické vibrace krystalu se dvěma atomy v primitivní buňce. Naším cílem je nalézt disperzní závislost elastických vln šířících se krystalem, tedy závislost frekvence  $\omega$  na vlnovém vektoru  $\mathbf{K}$ . Výpočty provedeme v takových rovinách krystalu, pro které platí, že v nich atomy kmitají rovnoběžně či kolmo ke směru šíření elastické vlny. Pro krystal s kubickou mříží je jednou z takovýchto rovin například rovina (100) nebo (111). Dále předpokládejme, že elastická odezva krystalu na působící sílu je lineární funkcí. Takovou úlohu si můžeme zjednodušit na modelový případ řešení pohybových rovnic pro lineární řetízek atomů krystalu NaCl s periodickými okrajovými podmínkami, který je schematicky zobrazen na obrázku 1.1.



**Obrázek 1.1:** Lineární řetízek tvořený atomy krystalu NaCl. Stejné atomy jsou vzdáleny od sebe o mřížkovou konstantu  $a$ , přičemž sodíkovým atomům je přiřazena hmotnost  $M_1$  a chlorovým atomům  $M_2$ . Převzato a upraveno z [15].

Pohybové rovnice pro atomy lineárního řetízku můžeme zapsat ve tvaru

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C (v_n + v_{n-1} - 2u_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C (u_{n+1} + u_n - 2v_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2)$$

kde  $u_n$  a  $v_n$  jsou výchylky z rovnovážných poloh atomů a  $C$  se nazývá silová konstanta mezi dvěma nejbližší sousedícími atomy.  $C$  nabývá rozdílných hodnot pro longitudinální (podélné) a transverzální (příčné) vlny. Řešíme tedy soustavu lineárních diferenciálních rovnic. Řešení nabývá fyzikálního významu pouze v 1. Brillouinově zóně, všechna ostatní řešení jsou jejím periodickým opakováním. Brillouinova zóna je definována jako Wignerova-Seitzova primitivní buňka transformovaná do reciprokého prostoru [15]. Její hranice tedy bude definovat interval  $K = (-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a})$ . S tímto předpokladem můžeme vyjádřit řešení ve tvaru periodických funkcí s amplitudami  $u, v$  jako

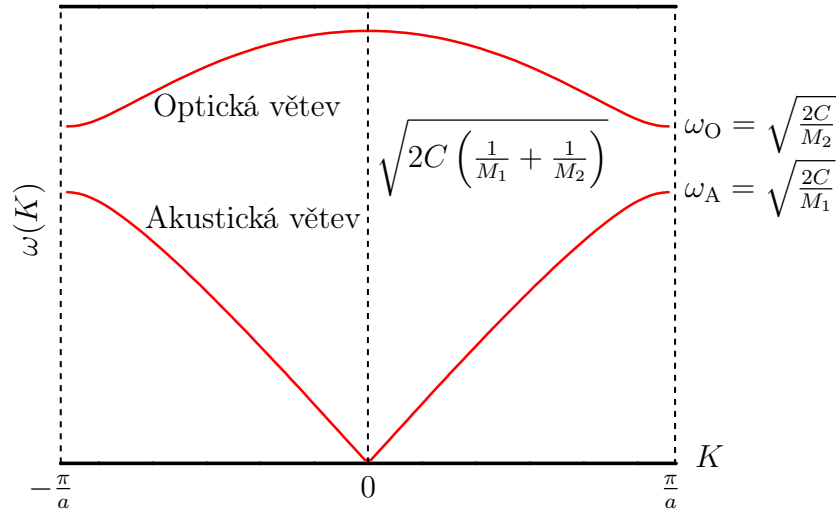
$$u_n = u \exp \{inKa\} \exp \{-i\omega t\}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.3)$$

$$v_n = v \exp \{inKa\} \exp \{-i\omega t\}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.4)$$

Dosazením rovnic (1.3) a (1.4) do diferenciálních rovnic (1.1) a (1.2) lze získat analytické řešení pro disperzní závislost  $\omega^2(K)$  ve tvaru

$$\omega^2(K) = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\mu}{M_1 + M_2} [1 - \cos(Ka)]} \right\}, \quad \text{kde } \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (1.5)$$

Z rovnice (1.5) již získáváme disperzní závislost  $\omega(K)$  elastických vln šířících se lineárním řetízkem krystalu NaCl, která je též vykreslena na obrázku 1.2 s vyznačenými limitními případy pro krátké ( $Ka = \pm\pi$ , okraj Brillouinovy zóny) a dlouhé ( $Ka \ll 1$ , střed Brillouinovy zóny) vlny. Pro  $p$  atomů ve 3D primitivní buňce existuje právě  $3p$



**Obrázek 1.2:** Disperzní závislost  $\omega(K)$  elastických vln v krystalu NaCl podél krystalové roviny (111) vykreslena v 1. Brillouinově zóně. V disperzní závislosti vidíme dvě větve, horní optickou větev a spodní akustickou větev. Módy optické větve lze vybudit elektromagnetickým zářením, přičemž módy akustické větve jsou excitovatelné mechanickým vlněním. Mezi mezními frekvencemi optické  $\omega_O$  a akustické větve  $\omega_A$  je frekvenční pás s absencí kmitavých módů nazývaný zakázaným pásem. Zakázaný pás vzniká v důsledku rozdílných hmotností atomů v lineárním řetízku. Upraveno z [15].

větví v disperzní závislosti, z toho 3 jsou větve akustické a  $3p - 3$  větví je optických. Akustická větev vyjadřuje disperzní závislost pro takové elastické vlny, které lze vybudit mechanicky. Termín „optická větev“ zahrnuje všechny větve disperzní závislosti, které mají nenulovou frekvenci v bodě  $K = 0$  [17]. Pro obě polarizace elastického vlnění poté získáváme různé akustické i optické větve. Disperzní závislost elastických vln je tedy charakteristická pro daný krystal a udává, jaké kmitavé módy lze v krystalu budít mechanickým či elektromagnetickým vzruchem [15].

Samotná energie vibrací krystalické mřížky je kvantována a kvantum energie těchto vibrací je nazýváno *fonon*. Energiové spektrum vibračních módů (fononů) o frekvenci  $\omega$  plyne z Einsteinova modelu a pro  $n$ -tý kmitavý mód je dáno rovnicí

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.6)$$

Fonony patří z hlediska fyziky pevných látek do skupiny tzv. kvazičástic. Hrají důležitou roli při nepružném rozptylu světla na krystalické látce nebo při elektronových přechodech vlivem fonon-elektronové interakce [15, 16].

### 1.1.2 Elektronová struktura ideálního krystalu a energiové pásy

Pro vysvětlení optických vlastností a elektronových přechodů v látce je nutné popsat elektronovou strukturu krystalů a teorii energiových pásů. K matematickému popisu je vhodné využít poznatků kvantové fyziky a Schrödingerovy rovnice.

Řešením Schrödingerovy rovnice a nalezením vlastních vlnových funkcí  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  a vlastních hodnot energie  $E_{\mathbf{k}}$  lze popsat stav libovolného elektronu ve vesmíru, kde  $\mathbf{r}$  je polohový vektor [18]. Nalezení takových funkcí a hodnot je však problematické již pro elektron v heliovém atomu. Při popisu kovů, kde se nachází okolo  $10^{23}$  atomů na  $\text{cm}^3$ , je řešení Schrödingerovy rovnice naprosto nemožným úkolem [19].

Kvantově-mechanický hamiltonián pro soubor kladně a záporně nabitých částic zahrnuje příspěvky kinetické a potenciální energie elektronů, jader a také příspěvek elektrostatische interakce mezi elektrony a jádry. Jelikož jsou však hmotnosti jader o tři a více řádů větší než hmotnost elektronů, pohybují se jádra mnohem pomaleji než elektrony. Představa pohybu elektronů v okamžité statické konfiguraci iontů je zvaná adiabatickou, nebo také Bornovou-Oppenheimerovou, aproximací [19].

V případě krystalické mřížky můžeme uvažovat o pohybu elektronu v periodickém potenciálu kladně nabitých jader. Schrödingerova rovnice pro elektron nacházející se v periodickém potenciálu  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n)$  je zapsána ve tvaru

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $m_e$  je hmotnost elektronu. Řešení rovnice (1.7) je možné vyjádřit ve tvaru Blochových funkcí

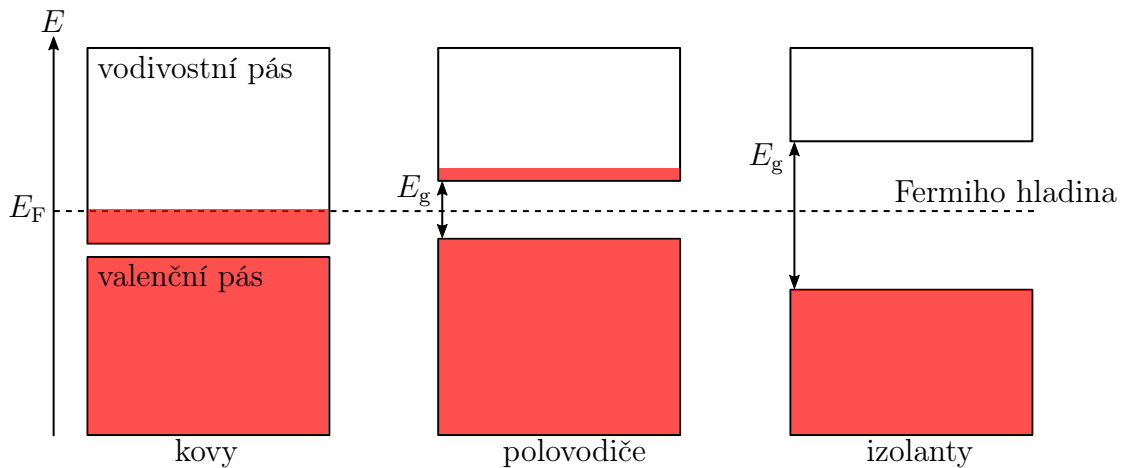
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp \{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (1.8)$$

což jsou funkce popisující rovinnou vlnu společně s modulační funkcí  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n)$ ,

kteřá rovinnou vlnu moduluje na periodický potenciál krystalické mřížky. Rigorózní odvození Blochových funkcí je provedeno například v literatuře [15, 17].

Blochovy funkce hrají významnou roli při výstavbě teorie energiových pásů v krystalech. Lze totiž ukázat, že vlnové funkce elektronu  $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \psi_{\mathbf{k}}$  a vlastní hodnoty energie  $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{K})$  se liší o vektor reciproké mřížky  $\mathbf{K}$ . Podobně jako jsou fonony úplně popsány disperzní závislostí  $\omega(\mathbf{K})$ , tak jsou stavy jednoho elektronu v periodickém potenciálu reprezentovány energiovými povrchy  $E(\mathbf{k})$ . Ty jsou periodickými funkcemi vlnového vektoru v reciprokém  $\mathbf{k}$ -prostoru. Energiové povrchy  $E(\mathbf{k})$  společně vytvářejí pásovou strukturu krystalu [17].

Elektrony jsou v krystalech uspořádány do energiových pásů. Tyto pásy jsou od sebe odděleny energiovými pásy, ve kterých se nemohou elektrony vyskytovat (pro hodnoty energie uvnitř těchto pásů neexistují žádné vlastní vlnové funkce  $\psi_{\mathbf{k}}$  elektronů). Takové pásy nazýváme *zakázanými* energiovými pásy. Teprve za použití kvantové mechaniky a teorie pásových struktur mohl být vysvětlen rozdíl mezi elektronovou strukturou kovů, polovodičů a izolantů. Schematicky je tento problém zobrazen na obrázku 1.3.



**Obrázek 1.3:** Schéma pásových struktur kovů, polovodičů a izolantů s vertikální osou odpovídající energii elektronu  $E$  na dané hladině. Červená výplň pásů symbolizuje jejich zaplnění elektrony. Na obrázku je patrná existence dvou různých pásů, které reprezentují energiové hladiny valenčních a vodivostních elektronů. Valenční a vodivostní pásy jsou odděleny zakázaným pásem energií, který je reprezentován svou energiovou šířkou  $E_g$ . Za teploty absolutní nuly je maximálně dosažitelná energie elektronů nazývána Fermiho energie  $E_F$ . Upraveno z [15].

Pásová struktura obsahuje tři různé typy energiových pásů: valenční, vodivostní a již výše zmíněný zakázaný pás. Valenční pás je takový energiový pás, ve kterém se nachází elektrony v základním stavu a kde se podílí na chemických vlastnostech krystalu. Valenční elektron může být excitován do vodivostního pásu, ve kterém se nachází vodivostní elektrony podílející se na elektrické vodivosti [15, 17].

Při aplikování elektrického pole dochází v kovech k vedení elektrického proudu. K tomu dochází, protože mají kovy částečně zaplněný vodivostní pás. Pevná látka se nazývá izolantem, pokud není schopná v přítomnosti elektrického pole vést elektrický proud. Tato vlastnost plyne z její pásové struktury. Její valenční pás je zcela zaplněný

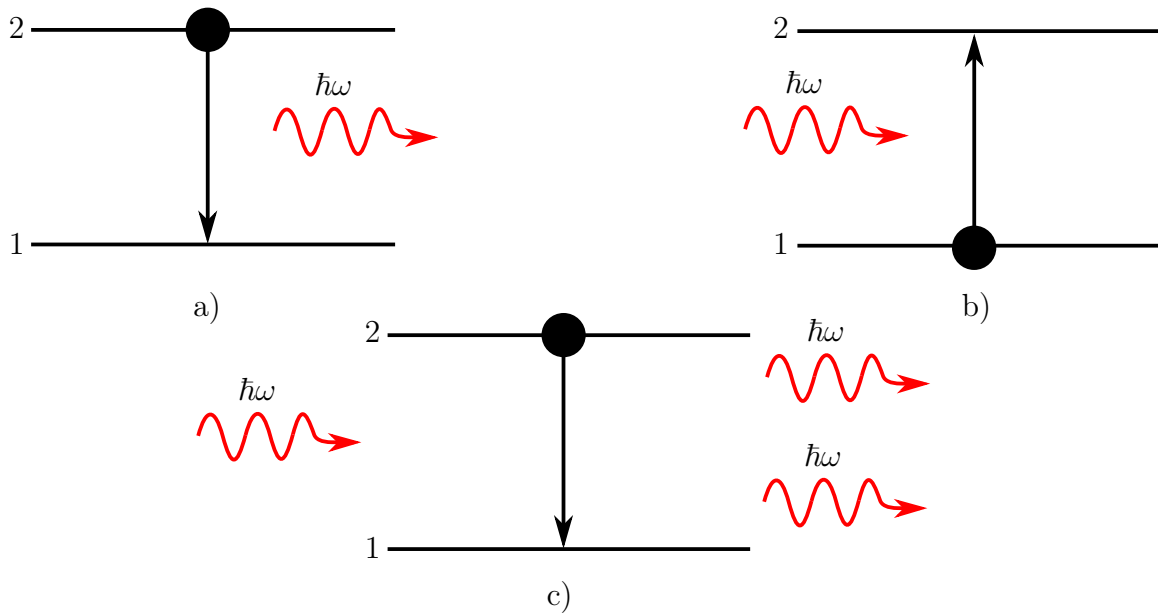


a vodivostní pás prázdný. Navíc jsou tyto pásy odděleny širokým zakázaným pásem ( $E_g > 5$  eV), který brání přechodu elektronů z valenčního do vodivostního pásu, pokud není elektronům dodána potřebná energie [15].

Polovodiče mají takovou pásovou strukturu, u které je vodivostní pás za teploty absolutní nuly prázdný a je oddělen od valenčního pásu zakázaným pásem. Zakázaný pás polovodičů má šířku  $E_g = (0,5-5)$  eV, která se určuje od nejvyššího bodu valenčního pásu k nejnižšímu bodu pásu vodivostního. Energie potřebná k excitaci elektronu v polovodiči je dána šíří zakázaného pásu. Při excitaci elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního vzniká ve valenčním páse tzv. *díra*, která má povahu kvazičástice, stejnou klidovou hmotnost jako elektron a opačné znaménko náboje. Společně s elektrony se díry podílí na elektrické vodivosti polovodičů [15, 20].

### 1.1.3 Emise, absorpce a mezipásové přechody

Uvažujme atom s energiovými hladinami 1 a 2 nacházející se v optickém rezonátoru o objemu  $V$ , ve kterém mohou existovat elektromagnetické módy. Nechť existují v tomto systému fotony o energii  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . Mezi fotony a atomem jsou možné tři druhy interakcí: spontánní emise, absorpce a stimulovaná emise (viz obrázek 1.4).



**Obrázek 1.4:** a) Spontánní emise, b) absorpce a c) stimulovaná emise fotonu ve dvouhladinovém energiovém systému. Upraveno z [14].

Pokud je atom původně v excitovaném stavu, je možné, aby samovolně přešel na nižší energiovou hladinu. Z důvodu zákona zachování energie je atomem při tomto přechodu emitován foton, jehož energie odpovídá energiovému rozdílu daných hladin. Tento proces se nazývá spontánní emise a nezávisí na počtu fotonů daného módu přítomného v optickém rezonátoru.



Hustota pravděpodobnosti spontánní emise jednoho fotonu do libovolného elektromagnetického módu rezonátoru  $P_{\text{sp}}$  je vyjádřena rovnicí

$$P_{\text{sp}} = \frac{1}{t_{\text{sp}}}, \quad (1.9)$$

kde  $t_{\text{sp}}$  je časová konstanta vyjadřující střední dobu života spontánního přechodu mezi hladinami 1 a 2. Pokud se atom původně nachází na nižší energiové hladině a v rezonátoru se nachází foton o energii odpovídající přechodu mezi dvěma hladinami, existuje nenulová pravděpodobnost absorpce tohoto fotonu a následné excitace atomu [14].

Třetí případ interakce fotonu a atomu se zakládá na procesu stimulované emise. Je nutné, aby se atom nacházel v excitovaném stavu a aby optický rezonátor obsahoval foton. Pak může foton stimulovat emisi dalšího fotonu a deexcitovat atom na nižší energiovou hladinu. Tento proces je inverzním procesem k absorpci.

Nechť atom interaguje s jedním specifickým elektromagnetickým módem uvnitř optického rezonátoru. Hustota pravděpodobnosti absorpce jednoho fotonu nebo stimulované emise lze vyjádřit vztahem

$$W_i = \phi\sigma(\nu), \quad (1.10)$$

kde  $\phi$  je počet fotonů dopadajících na jednotku plochy za jednotku času a  $\sigma(\nu)$  je účinný průřez přechodu. Zavedeme Einsteinovy koeficienty  $A, B$  vycházející z analýzy výměny energie mezi atomy a zářením za podmínky tepelné rovnováhy pro hustoty pravděpodobnosti přechodů. Ty mohou nastat, interaguje-li atom se zářením se spektrální hustotou energie  $\rho(\nu)$

$$A = P_{\text{sp}} = \frac{1}{t_{\text{sp}}}, \quad B = \frac{W_i}{\rho(\nu)} = \frac{\lambda^3}{8\pi h t_{\text{sp}}}, \quad (1.11)$$

přičemž  $\lambda$  je vlnová délka přítomného záření a  $h$  je Planckova konstanta. Einsteinovy koeficienty jsou navzájem provázané a jejich vztah  $B/A = \lambda^3/8\pi h$  je přímým důsledkem mikroskopických pravděpodobnostních pravidel interakce mezi atomem a jednotlivými elektromagnetickými módy [14].

Optické přechody spjaté s elektronovou strukturou pevných látek mohou být vysvětleny na základě kvantové teorie mezipásových přechodů. Energie  $N$  elektronů v přítomnosti elektromagnetického pole je dána hamiltoniánem

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_e} [\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)]^2 \right\}, \quad (1.12)$$

kde  $\mathbf{p}_i$  je hybnost  $i$ -tého elektronu s hmotností  $m_e$ ,  $e$  je elementární náboj a  $\mathbf{A}$  je vektorový potenciál elektromagnetického pole. Berme v úvahu pouze lineární jevy, zanedbáme tedy člen  $|\mathbf{A}|^2 \ll |\mathbf{A}|$ . Z toho plyne, že interakční hamiltonián pro elektron v elektromagnetickém poli můžeme zapsat ve tvaru

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{2m_e} \sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i]. \quad (1.13)$$

Hamiltonián popisující efekt elektromagnetického pole působícího na elektrony v krystalu může být brán jako časově závislá porucha  $\mathcal{L}$ . Tato porucha může mít za následek přechod elektronů mezi zaplněnými a prázdnými pásy. Pravděpodobnost přechodu elektronu z původního  $|i\rangle$  do finálního stavu  $|f\rangle$  za jednotku času způsobeného poruchou prvního řádu  $\mathcal{L} \exp \{\pm i\omega t\}$  je dána vztahem

$$p_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{L} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega). \quad (1.14)$$

Diracova delta funkce  $\delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega)$  vyjadřuje, že pravděpodobnost přechodu  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  bude nenulová pouze tehdy, pokud  $|E_f - E_i| = \hbar\omega$ . Porucha  $\mathcal{L} \exp \{-i\omega t\}$  způsobí přechod, při kterém dojde k absorpci fotonu o energii  $\hbar\omega$ , přičemž porucha  $\mathcal{L} \exp \{i\omega t\}$  má za následek stimulovanou emisi fotonu s energií  $\hbar\omega$ . Emisní člen  $E_f - E_i + \hbar\omega$  v rovnici (1.14) je relevantní pouze v případech, kdy se elektrony nachází původně v excitovaném stavu, tedy v případě stimulované emise. Pokud je původní stav  $|i\rangle$  zároveň základním stavem systému elektronů, emisní člen z rovnice (1.14) mizí.

V případě poruchy druhého řádu může dojít k přechodu  $|\langle f | \mathcal{L} | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{L} | i \rangle|^2$ , kdy  $|\beta\rangle$  vyjadřuje soubor všech možných mezistavů obsahující původní  $|i\rangle$  a koncový  $|f\rangle$  stav. Tento přechod je možný pouze pokud je energie  $\delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega \pm \hbar\omega)$  zachována. Mezi takové jevy patří například dvou-fotonová absorpce. Analogicky se dá vyjádřit podmínka přechodu pro  $n$ -tý řád poruchy  $\mathcal{L} \exp \{\pm i\omega t\}$  [18].

## Boltzmannovo rozdělení

Pravděpodobnostní rozložení pro energiové hladiny elektromagnetických módů tvořených fotony v tepelné rovnováze můžeme popsat pomocí Boltzmannova rozdělení. Mějme soubor identických atomů nebo molekul ideálního plynu v tepelné rovnováze s teplotou  $T$ . Pravděpodobnost, že se libovolný atom bude nacházet na  $m$ -té energiové hladině s energií  $\varepsilon_m$  je dána Boltzmannovým rozdělením

$$p(\varepsilon_m) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right), \quad (1.15)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. Pro dostatečně velký počet atomů v souboru  $N$  lze využít přiblížení  $N_m/N \approx p(\varepsilon_m)$ , kde  $N_m$  je počet atomů na  $m$ -té energiové hladině. Takto lze vyjádřit například poměr populace 1. a 2. energiové hladiny

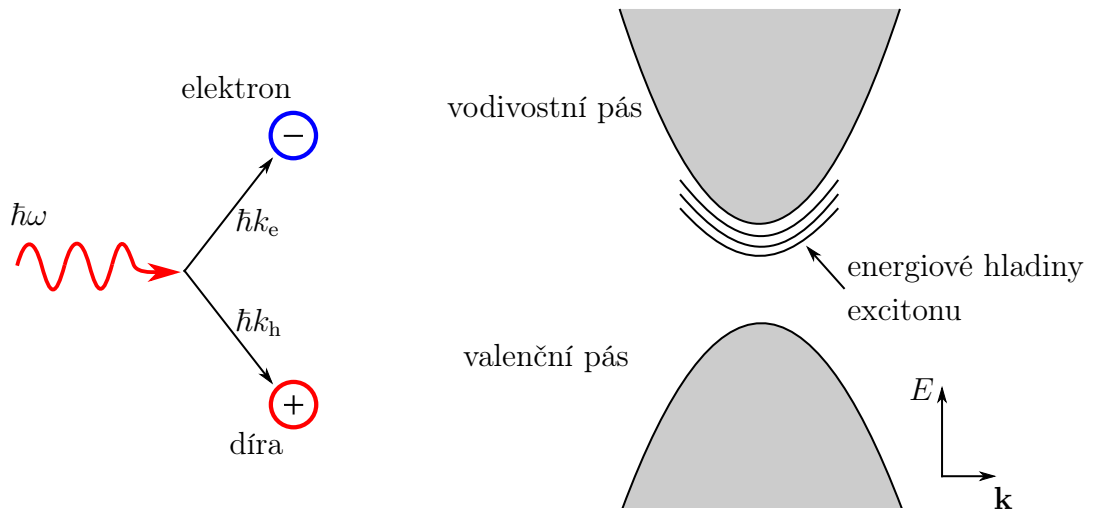
$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}\right). \quad (1.16)$$

Obsazení energiových hladin v Boltzmannově rozdělení je závislé na teplotě. Při absolutní nule bude obsazena pouze nejnižší energiová hladina nazývaná základní stav. Zvýšením teploty dochází k nenulové pravděpodobnosti obsazení i vyšších energiových hladin, avšak za rovnovážného stavu bude vždy pravděpodobnost obsazení  $m$ -tého stavu vyšší než pravděpodobnost obsazení  $(m+1)$ -ho stavu. Jinými slovy, s vyšší pravděpodobností budou obsazeny hladiny s nižšími energiemi. Existují ale i případy nerovnovážných stavů, kdy může vyšší energiová hladina obsahovat více částic než hladina s nižší energií. Tato situace je nazývána *populační inverzí* a dává základ fyzi-

kálnímu principu, díky němuž pracují lasery. Populační inverze však může být dosaženo i v luminiscenčním cyklu, například optickým čerpáním [14].

## Excitony

Absorbuje-li krystal foton o vyšší energii, než je šíře zakázaného pásu energií, vzniká pár elektron-díra (viz obrázek 1.5). Elektron i díra se mohou následně volně pohybovat krystalem bez toho, aniž by se v zásadě jakkoli ovlivňovali, přičemž přispívají k elektrické vodivosti krystalu. Pohlcení fotonu však může vést ke vzniku kvazičástice nazývané *exciton*. V takovém případě elektron a díra tvoří vázaný pár a působí na sebe prostřednictvím coulombovské přitažlivé interakce.



**Obrázek 1.5:** Absorpce fotonu o energii  $\hbar\omega > E_g$  v krystalu vede k přechodu elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního a ve valenčním pásu vzniká nezaplňný energiový orbital - díra. Elektron a díra mohou na sobě být nezávislé a volně se šířit krystalovou strukturou. Pokud je však mezi elektronem a dírou vytvořena vazba, dochází ke vzniku excitonu. Energiové hladiny excitonu se mohou nacházet uvnitř zakázaného pásu energií. Upraveno z [15].

Exciton představuje vázaný pár elektron-díra, který je elektricky neutrální. Tato kvazičástice má vlastní kinetickou energii a kvazihybnost, se kterou se šíří krystalem. Exciton může být nositelem excitační energie, není však nositelem náboje. Nepřispívá tak k elektrické vodivosti. Energiové stavy excitonu se mohou nacházet i uvnitř zakázaného pásu energií. Oproti volnému páru elektron-díra je však energie excitonů ponížena o energii jejich vazby. Exciton zaniká při procesu rekombinace, kdy se elektron z vyšší energiové hladiny vrací na energiovou hladinu díry, přičemž dochází k uvolnění energie v podobě emise fotonu [15, 19].

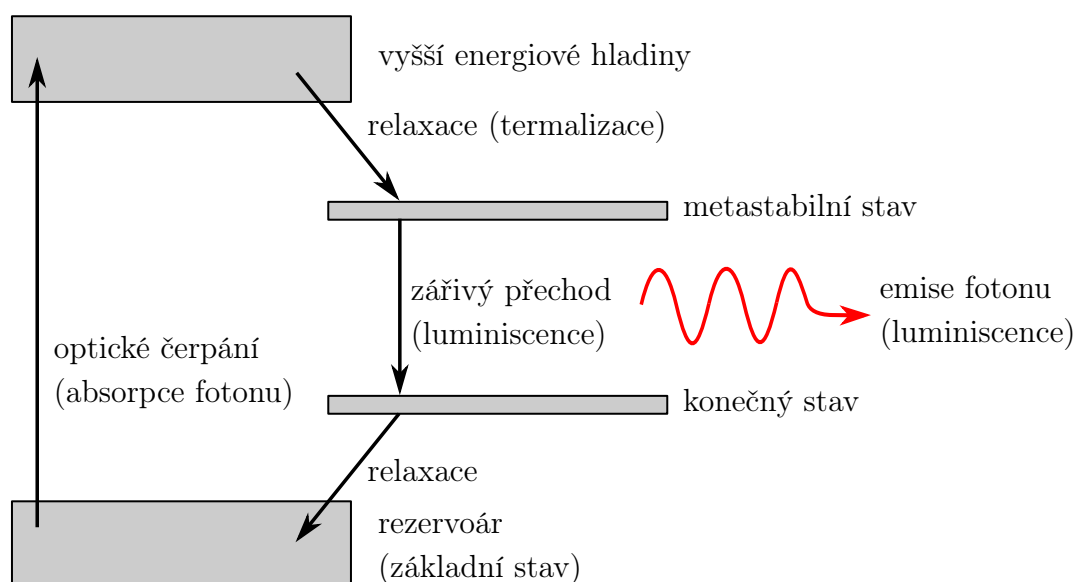
Teoretický popis zahrnuje dva typy excitonů. U běžných polovodičů může být poloměr orbity elektronu a díry několikrát větší než mřížková vzdálenost dvou sousedních atomů. Takové excitony nazýváme Wannierovými excitony. V případě izolantů naopak poloměr orbity elektronu a díry může být srovnatelný s mřížkovými parametry a takové excitony se nazývají Frenkelovými excitony. Poloměr excitonů je dán efektivními hmotnostmi děr a elektronů, které jsou závislé na tvaru pásové struktury [19].

## 1.2 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je luminiscence buzená světelným zdrojem. Světelným zdrojem jsou excitovány vyšší elektronové stavy v pevné látce a excitační energie je následně vyzářena v podobě fotonu. Fotoluminiscence v látkách je klasifikována na základě elektronových přechodů, které jí předcházejí [21].

### 1.2.1 Princip a klasifikace fotoluminiscence

Fotoluminiscence je způsobena absorpcí fotonů světla. Při fotoluminiscenci je systém elektronů excitován na vyšší energiovou hladinu absorpcí fotonu a následně dochází ke spontánní emisi fotonu v důsledku deexcitace systému na nižší energiovou hladinu [14]. Velmi názorným příkladem fotoluminiscenčního cyklu je Jablonského diagram optického čerpání čtyřhladinového energiového systému na obrázku 1.6.



**Obrázek 1.6:** Optické čerpání je zprostředkováno absorpcí fotonů dopadajících na krystal. Elektrony systému se tak dostávají na vyšší energiovou hladinu, ze které následně spontánně přecházejí na nižší hladinu. Vlivem rychlé relaxace přechází elektron z vyšší hladiny na metastabilní hladinu a ztrácí tím tak část své energie. Ta je uvolněna v podobě nezářivých procesů, například je absorbována fonony. Z metastabilní hladiny na finální hladinu probíhá proces zářivé rekombinace, jehož střední doba života je obvykle mnohem delší, než střední doba života nezářivých, relaxačních procesů. Při zářivé rekombinaci je emitován foton a vzniká luminiscence. Následně elektron z finální hladiny znovu nezářivě přechází relaxačními procesy do základního stavu. Převzato a upraveno z [14].

Fotoluminiscenční jevy dělíme na intrinsické a extrinsické. Intrinsická fotoluminiscence je způsobena vnitřními přechody v elektronové struktuře látky, jmenovitě jsou to mezipásové přechody, rekombinace excitonu a křížová luminiscence. Extrinsická fotoluminiscence vzniká na nečistotách či defektech krystalické mříže, přičemž může navíc být lokalizovaná či delokalizovaná [21].

## Intrinsická fotoluminiscence

Intrinsická fotoluminiscence nastává v případě vnitřních přechodů v elektronové struktuře látky. Jsou-li příčinou fotoluminiscence mezipásové přechody, hovoříme o případě zářivé rekombinace elektronu z vodivostního pásu a díry z valenčního pásu. Ta je pozorovatelná pouze v čistých krystalech a za vyšších teplot. Za nižších teplot přechází mezipásová fotoluminiscence v excitonovou fotoluminiscenci, kde se rekombinačních procesů účastní excitony. Excitonová fotoluminiscence převažuje za nižších teplot, jelikož za vyšších teplot nejsou excitony stabilní.

Křížová fotoluminiscence (anglicky *cross-photoluminiscence*) je zvláštním případem intrinsické fotoluminiscence, která může probíhat pouze za speciálních podmínek například v krystalu  $\text{BaF}_2$ . Jedná se o proces, při kterém zářivě rekombinuje elektron nacházející se ve valenčním pásu a díra na nižší energiové hladiny také uvnitř valenčního pásu [21].

## Extrinsická fotoluminiscence

Extrinsická fotoluminiscence nastává z velké části v iontových krystalech a polovodičích. Fotoluminiscence v tomto případě vzniká na zabudovaných nečistotách nebo poruchách krystalické mřížce. Extrinsickou fotoluminiscenci dělíme na lokalizovanou a nelokalizovanou. V případě lokalizované fotoluminiscence děje probíhají v lokalizovaném luminescenčním centru, které často bývá právě defektem či nečistotou v mřížce samotného krystalu. Nelokalizovaný typ fotoluminiscence se uskutečňuje v blízkosti poruch krystalické mřížce, avšak na rozdíl od lokalizovaného typu se ho účastní i volné elektrony z vodivostního pásu a díry z valenčního pásu krystalu. Extrinsická fotoluminiscence také může nastat, pokud zářivě rekombinuje Wannierův exciton vázaný na nehomogenitu v krystalu [21].

## Kvantová účinnost fotoluminiscence

Velmi důležitou veličinou pro popis fotoluminiscence je její kvantová účinnost. Ta obecně udává podíl emitovaných fotonů vůči absorbovaným fotonům a informuje nás tedy, kolik fotonů látka musí absorbovat, aby následně vyzářila jeden fotoluminescenční foton [22]. Koncept kvantového výtěžku fotoluminiscence byl představen roku 1924 Sergejem Vavilovem [23]. Ve svém článku Vavilov ukázal, že kvantová účinnost některých fotoluminescenčních materiálů se blíží hodnotě jedna ( $\eta \approx 1$ ).

Rozlišujeme mezi tzv. vnitřní  $\eta_{\text{in}}$  a vnější  $\eta_{\text{ex}}$  účinností. Hodnota  $\eta_{\text{in}}$  udává počet vyzářených energiových kvant vůči počtu rekombinovaných elektronů a děr. Externí kvantová účinnost  $\eta_{\text{ex}}$  bere v úvahu pouze ta emitovaná energiová kvanta, která dopadnou na detektor měřicího přístroje. Její hodnota tak často bývá i o několik řádů menší, než hodnota vnitřní kvantové účinnosti. Vyzářené fotony se totiž šíří do všech směrů a jejich část může být pohlcena samotným krystalem, nebo dochází k totálnímu odrazu na rozhraní krystal-vzduch. Hodnota vnitřní kvantové účinnosti fotoluminiscence  $\eta_{\text{in}}$  může dosahovat i hodnot větších než jedna  $\eta_{\text{in}} > 1$  a to převážně v případě, pokud se jedná o více-fotonové procesy [12].

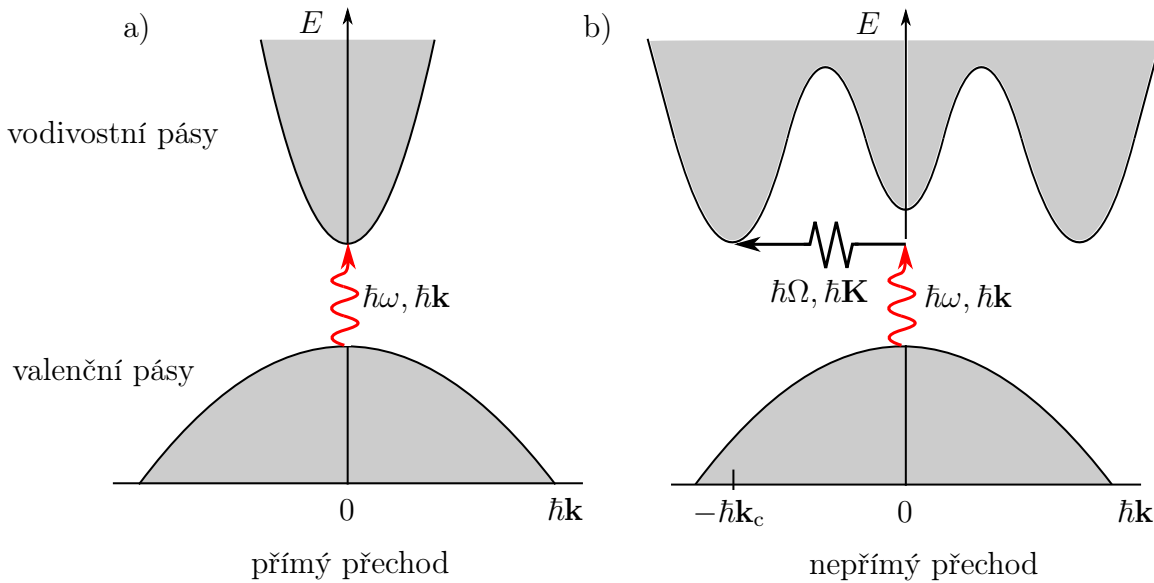
## 1.2.2 Přímé a nepřímé optické přechody

Je-li foton absorbován krystalickou strukturou, předává jí svou energii i svou hybnost. Pokud je energie dostatečná k překonání zakázaného pásu energií, je elektron z okraje valenčního pásu excitován do pásu vodivostního a ve valenčním pásu vzniká díra. Kromě zákona zachování energie však musí být splněn i zákon zachování hybnosti, či kvazihybnosti v případě kvazičástice jako je díra nebo exciton.

Pokud se pozice maxima valenčního pásu liší od pozice minima vodivostního pásu o nulový vlnový vektor, dochází k absorpčnímu procesu zvanému přímý přechod. Ten můžeme schématicky znázornit v grafu na obrázku 1.7a. Energie fotonu potřebná k přímému přechodu je rovna šíři zakázaného pásu  $\hbar\omega = E_g$ . Vlnový vektor absorbovaného fotonu  $\mathbf{k}$  je tak malý, že v tomto procesu hybnost fotonu nehraje téměř žádnou roli. Existují však pásové struktury, ve kterých jsou pozice maxima valenčního pásu a minima vodivostního pásu vzdáleny o vlnový vektor  $\mathbf{k}_c$  (viz obrázek 1.7b), a tak samotná absorpce fotonu nemůže způsobit přechod elektronu do vodivostního pásu. Aby k danému přechodu došlo, musí být splněny zákony zachování energie a (kvazi)hybnosti

$$\hbar\omega = E_g \pm \hbar\Omega \quad \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_c + \hbar\mathbf{K}. \quad (1.17)$$

Přechodu se tedy musí účastnit fonon s energií  $\hbar\Omega$ , který je během přechodu emitován ( $+\hbar\Omega$ ), nebo absorbován ( $-\hbar\Omega$ ). Přítomnost fononu zapříčiní, že je splněna podmínka zachování energie i (kvazi)hybnosti pro nepřímý přechod, při kterém je kvazihybnost fononu rovna  $\hbar\mathbf{K} \cong \hbar\mathbf{k}_c$  [15].



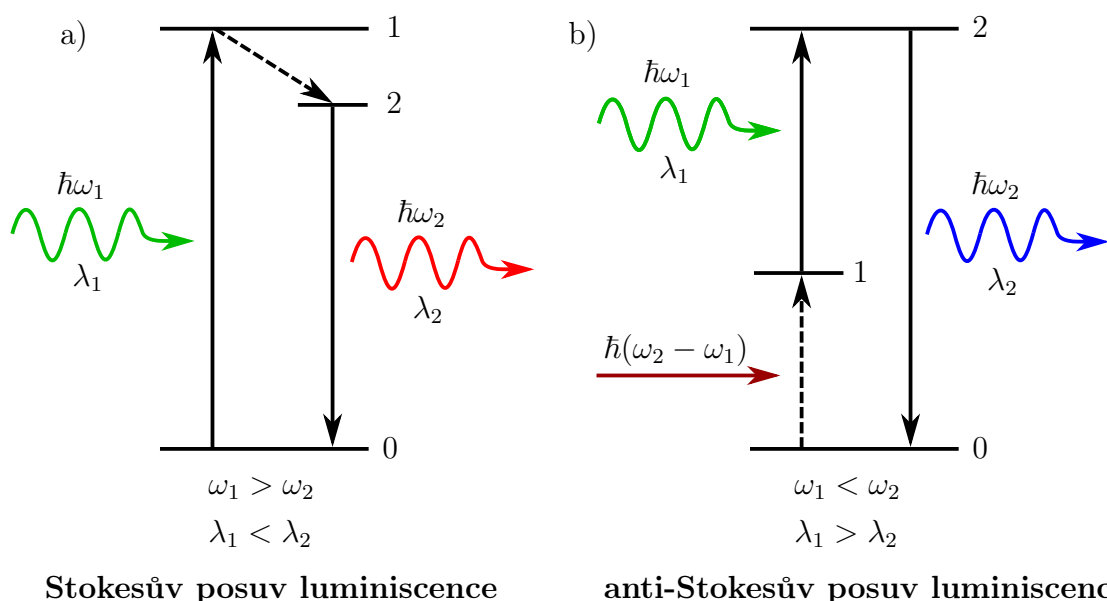
**Obrázek 1.7:** a) U přímého přechodu dochází z důvodu absorpce fotonu k přechodu elektronu z nejvyššího místa valenčního pásu do nejnižšího místa pásu vodivostního a na jeho původní pozici je vytvořena díra. b) Nepřímý přechod obsahuje, kromě absorpce fotonu, také absorpci/emisi fononu. Minimum vodivostního pásu a maximum valenčního pásu jsou od sebe vzdáleny o vlnový vektor  $\mathbf{k}_c$  a při samotné absorpci fotonu by nebylo možné splnit zákon zachování (kvazi)hybnosti. Převzato a upraveno z [15].

### 1.2.3 Anti-Stokesova fotoluminiscence

Slovo luminiscence se sice objevilo v odborné literatuře až roku 1888, ale již roku 1852 vyřkl George Gabriel Stokes při zkoumání fluorescenčních<sup>1</sup> vlastností látek tzv. Stokesovo pravidlo. To říká, že vlnová délka fluorescence je větší než vlnová délka budícího záření. Emitované záření tak má větší vlnovou délku, než absorbované záření. Tento jev nazýváme Stokesovým luminiscenčním přechodem (viz obrázek 1.8a) [25].

Naproti tomu existují luminiscenční jevy, při kterých je vlnová délka emitovaného fotonu nižší, než byla vlnová délka absorbovaného fotonu. Takové jevy nazýváme anti-Stokesovými fotoluminiscenčními přechody (viz obrázek 1.8b) [26]. Existuje několik fyzikálních principů, které se uplatňují v anti-Stokesově luminiscenci. Jejich důkladná studie je provedena v literatuře [27].

Pro potřeby této práce jsou uvedeny nejnázornější příklady vzniku anti-Stokesovy fotoluminiscence. Jmenovitě se jedná o interakce elektronu (popřípadě excitonu) a fononu, absorpci dvou fotonů a frekvenční konverzi nahoru (anglicky *frequency up-conversion*) [28].



**Obrázek 1.8:** Schéma typického a) Stokesova a b) anti-Stokesova luminiscenčního přechodu. U Stokesova přechodu foton s vlnovou délkou  $\lambda_1$  vybudí foton s vlnovou délkou  $\lambda_2 > \lambda_1$ . U anti-Stokesova přechodu dojde k absorpci fotonu s vlnovou délkou  $\lambda_1$  a přídavného energiového kvanta  $\hbar(\omega_2 - \omega_1)$  a emise fotonu s vlnovou délkou  $\lambda_2 < \lambda_1$ . Šipky s vlnkou symbolizují foton a červená barva symbolizuje posuv do oblasti vyšších vlnových délek elektromagnetického spektra. Modrá šipka představuje posuv do oblasti nižších vlnových délek elektromagnetického spektra. Převzato a upraveno z [28].

<sup>1</sup>Fluorescence společně s fosforescencí jsou typy luminiscence, které se odlišují dobou trvání. Typická střední doba života fluorescence se pohybuje v desítkách pikosekund či nanosekund. Fosforescence může přetrvávat až po dobu několika hodin [24].



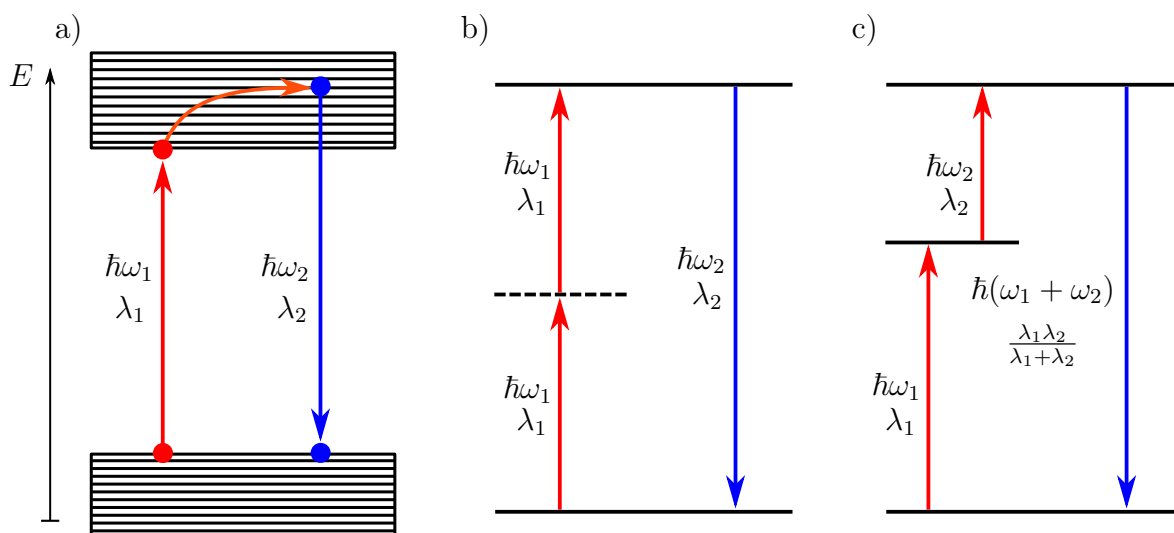
## Absorpce fotonu a fononu

Elektron v polovodiči, který byl excitován z valenčního pásu do pásu vodivostního, může interagovat s dalšími částicemi, například s fonony. Může tak být excitován na vyšší energiovou hladinu, než na jakou by byl vybudzen pouze při absorpci fotonu. Při rekombinaci pak dochází k emisi fotonu s vyšší energií, než byla energie fotonu absorbovaného. Takový proces je schématicky znázorněn na obrázku 1.9a [12].

## Dvou-fotonová absorpce

Jsou-li dva fotony se stejnou energií absorbovány současně, může dojít k následné spontánní emisi fotonu s energií vyšší, než byla energie jednotlivých absorbovaných fotonů. Schématicky je tento přechod znázorněn na obrázku 1.9b. V důsledku takového procesu dochází v energiovém spektru k vytvoření virtuální energiové hladiny (znázorněno dělenou čarou). Ke vzniku virtuální hladiny dojde při absorpci prvního fotonu s excitací systému na tuto hladinu. Zároveň dochází i k absorpci druhého fotonu, který z virtuální hladiny vybudí systém na vyšší energiovou úroveň.

Dvou-fotonová absorpce je málo pravděpodobným jevem, jelikož pravděpodobnost absorpce dvou fotonů současně je úměrná čtverci optického výkonu podělenému čtverci vzdálenosti od fokální roviny světelného svazku, tedy  $p \propto P^2/z^2$ . Z tohoto důvodu je k jejímu uskutečnění nutno používat vysokých optických výkonů [28, 29].



**Obrázek 1.9:** Schémata fyzikálních procesů vedoucích k anti-Stokesově fotoluminiscenci. Přechodového procesu se může účastnit zároveň a) foton s fononem nebo b), c) více fotonů najednou. b) Pokud dojde současně k absorpci dvou fotonů, jedná se dvou-fotonový přechod. c) Nachází-li se v energiovém spektru stabilní mezihladina, může dojít k absorpci fotonů s vlnovými délkami  $\lambda_1$  a  $\lambda_2$  a k následné spontánní emisi fotonu s vlnovou délkou  $\frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$ . Takový jev se nazývá frekvenční konverze nahoru. Převzato a upraveno z [12, 14, 28].



## Frekvenční konverze nahoru

Frekvenční konverze nahoru uvnitř krystalu nastane tehdy, pokud materiál obsahuje dostatek tzv. elektronových pastí. Po absorpci prvního fotonu s energií  $\hbar\omega_1$  dojde k excitaci elektronu z nižších energiových hladin a k jeho uvěznění v některé z elektronových pastí. Tato past je ve schématu na obrázku 1.9c reprezentována mezihladinou mezi základním a finálním stavem. Pokud je elektron na této hladině zachycen po dostatečně dlouhou dobu, během níž dojde k absorpci druhého fotonu s energií  $\hbar\omega_2$ , může být elektron excitován do ještě vyšší hladiny, ze které následně zářivě rekombinuje za emise fotonu s energií  $\hbar(\omega_1 + \omega_2)$ . Materiály vykazující podobné optické nelineární jevy jsou využívány například k detekci infračerveného záření [14, 28].

## Využití anti-Stokesovy fotoluminiscence

Anti-Stokesova fotoluminiscence nachází uplatnění v mnoha odvětvích od biologie a medicíny až po optoelektroniku a fotoniku [26].

V medicínských aplikacích se jedná především o zobrazování živých buněk fluorescenční optickou mikroskopií. Zde má anti-Stokesova fotoluminiscence velkou výhodou oproti klasické Stokesově. Je-li využito principu frekvenční konverze nahoru, lze budít fluorescenční barviva svítící ve viditelné či ultrafialové oblasti dlouhými infračervenými vlnovými délkami. Ty mnohem méně poškozují živé buňky a také často nepoškozují a nevyběhují fluorescenční barviva [30]. Anti-Stokesův fotoluminiscenční signál je také mnohem lépe rozlišitelný od vlivu autofluorescence biologických tkání, a značně tak redukuje vliv interference pozadí a samotného signálu [28].

Na jevu anti-Stokesova fotoluminiscenčního posuvu jsou založené také některé lasery. Takové lasery mohou být založené na dvou-fotonovém optickém čerpání dutin polymerových vláknových systémů, které jsou dopovány speciálními barvivy<sup>2</sup> [31, 32]. V neposlední řadě je anti-Stokesovy luminiscence využíváno přes proces frekvenční konverze nahoru k detekci infračervených vln a tedy k tepelnému mapování například ve fluorescenčně barvených živých buňkách [33] nebo v astronomii u těles zářících na vlnových délkách nacházejících se v blízké či střední infračervené oblasti [34, 35].

Své využití našla anti-Stokesova luminiscence i ve fotovoltice. Často totiž solární články nevyužívají celé spektrum vlnových délek, které na ně dopadá ze slunečního záření - především se jedná o delší vlnové délky v blízkosti infračervené oblasti. Umístí-li se materiál vykazující anti-Stokesovu fotoluminiscenci na zadní stranu fotovoltického článku, konvertuje delší vlnové délky na kratší, které již mohou přispívat k fotoelektrickému jevu. Dochází tak ke zvýšení účinnosti solárních panelů [36, 37, 38].

---

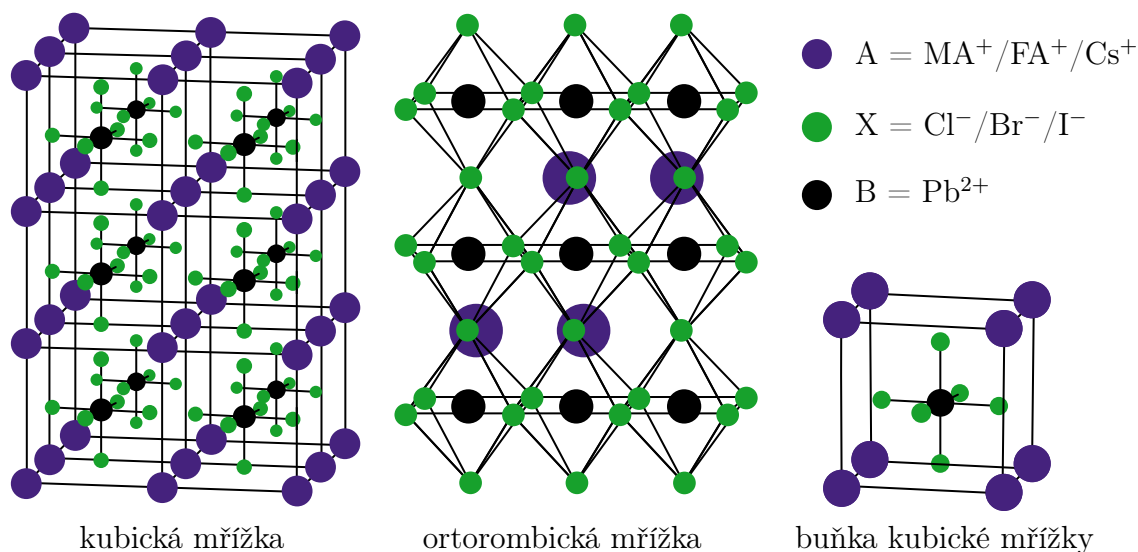
<sup>2</sup>například trans-4-[p-(N-hydroxyethyl-N-methylamino)styryl]-N-methylpyridinium jodidem



## 2. Halogenidové olovnaté perovskity

Slovo perovskit má dle kontextu dva významy. Hovoříme-li o Perovskitu, máme na mysli konkrétní minerál titanátu vápenatého s chemickým vzorcem  $\text{CaTiO}_3$ . Pokud však mluvíme o perovskitech, míníme tím materiály s krystalickou strukturou stejného typu, jako má titanát vápenatý. Chemické složení perovskitů je vyjádřeno vzorcem  $\text{ABX}_3$ .

Speciální skupina perovskitů se nazývá halogenidové olovnaté perovskity (HOP). Jedná se o hybridní organické či anorganické materiály, které obsahují dvojmocný atom olova, halogenový aniont bromu, jódu nebo chloru a kationt cesia, metylaminu (MA) nebo formamidinu (FA). Krystalová struktura HOP je zobrazena na obrázku 2.1 ve dvou typických krystalických konfiguracích [39, 40].



**Obrázek 2.1:** Dvě typické krystalické struktury HOP: kubická ( $\text{FAPbBr}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbI}_3$ ) a ortorombická ( $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ ) [41]. HOP jsou reprezentovány chemickým vzorcem  $\text{ABX}_3$ , kde A jsou kladně nabitě ionty, B je bivalentní kov (v tomto případě olovo) a X jsou halogenové anionty. Převzato a upraveno z [40].

První zmínka o možnosti existence sloučenin typu  $\text{CsPbX}_3$ ,  $\text{CsPb}_2$  nebo  $\text{Cs}_4\text{PbX}_6$  se objevila v literatuře [42] již roku 1893, kdy také došlo k jejich úspěšné syntéze. Teprve po sedmdesáti letech však bylo objeveno, že  $\text{CsPbX}_3$  krystalizují ve formě perovskitové mřížky [43]. Objev perovskitů typu  $\text{MAPbX}_3$  následoval krátce poté [44]. HOP s organickou skupinou FA jsou předmětem zkoumání teprve posledních deset let [40, 45].

## 2.1 Vlastnosti halogenidových olovnatých perovskitů

Hlavními přednostmi HOP jsou vysoká tolerance vůči strukturálním defektům krystalické mřížky, vysoká pohyblivost nosičů náboje, laditelná šíře energiového zakázaného pásu a v jejich prospěch hovoří také nenáročná a poměrně levná výroba [46].

Tolerance HOP vůči strukturálním defektům a povrchovým stavům pozitivně ovlivňuje jejich optické vlastnosti a elektronovou strukturu. Ty zůstávají zachovány i při vyšších koncentracích defektů krystalické mřížky (až 2 % atomárních pozic je defektních) [40, 47]. Nejen pro tyto vlastnosti jsou HOP velmi slibnými polovodivými materiály s potenciálním využitím pro novou generaci solárních článků, zařízení emitujících světlo a fotodetektorů [48].

### 2.1.1 Tolerance perovskitů vůči defektům krystalické mříže

Důvodů k vysoké toleranci HOP vůči poruchám krystalické mříže je hned několik. Významným faktorem, ovlivňujícím toleranci HOP, jsou bodové poruchy a vakance, zobrazené na obrázku 2.2. Jelikož je energie potřebná k vytvoření vakancí vyskytujících se na atomárních pozicích perovskitu A a X nízká, jsou vakance dominantním bodovým defektem vyskytujícím se u HOP krystalů.

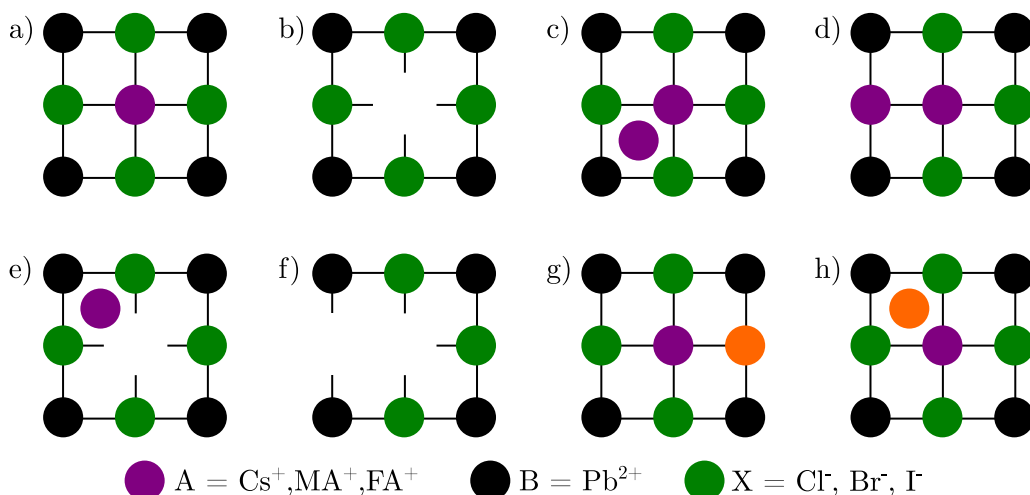
Vakance umožňují vznik slabě vázaných energiových stavů, což je důsledkem unikátních vazeb v krystalech HOP. Tyto vazby nejsou navíc spjaté s energiovými hladinami uvnitř zakázaného pásu energií, jak tomu často bývá u jiných krystalů, a neporušují tak elektronovou strukturu HOP a tedy ani jejich optické vlastnosti (viz obrázek 2.3).

U klasických polovodičů se zakázaný pás energií nachází mezi vazebnými  $\sigma$  a antivazebnými  $\sigma^*$  orbitály, avšak u perovskitů je zakázaný pás umístěn mezi dvěma antivazebnými orbitály [40]. Antivazebný orbital je druh orbitalu, který oslabuje chemickou vazbu mezi dvěma atomy a zároveň zvyšuje energii molekuly relativně vůči ostatním atomům. Vazba  $\sigma$  (popřípadě antivazba  $\sigma^*$ ) je druhem kovalentní vazby, která vzniká překryvem atomových orbitalů na spojnici jader atomů účastnících se vazby [49].

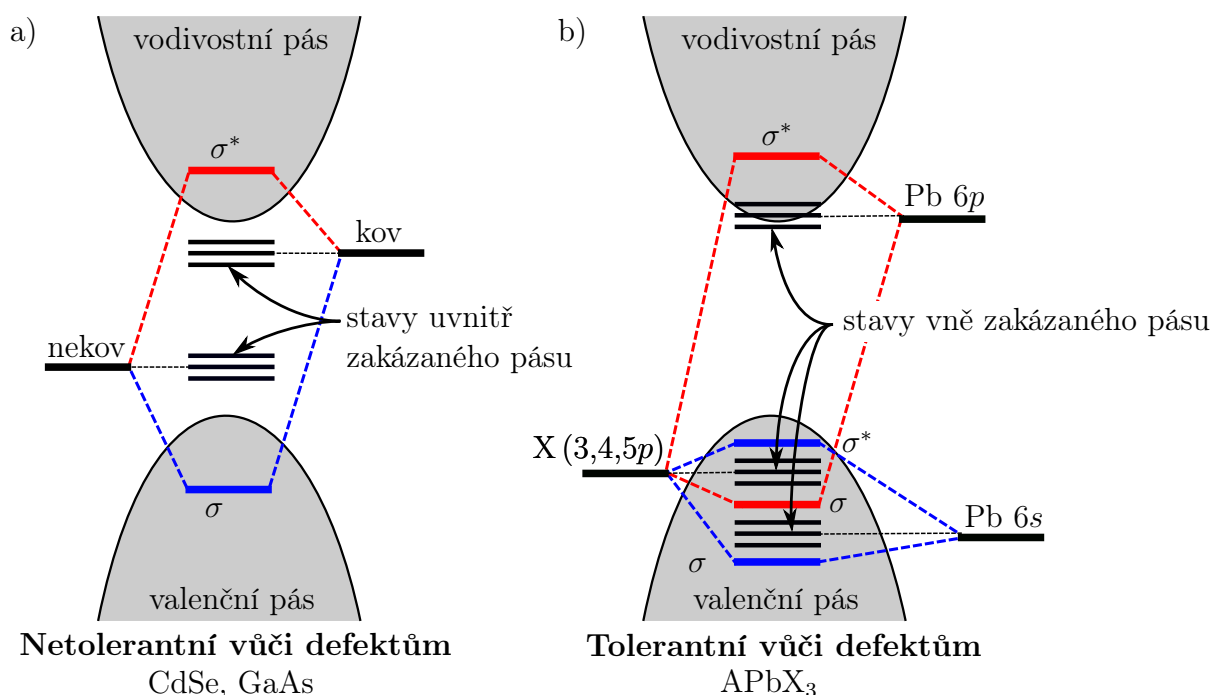
Antivazebná interakce maxima valenčního pásu a spin-orbitálních efektů ve vodivostním páse, se kterými jsou energiové hladiny defektů spjaté, je ve valenčním páse zprostředkována smíšenými orbitály halogenů  $3/4/5p$  a olova  $6s$ , přičemž ve vodivostním páse se jedná o spin-orbitální efekty s predominantním charakterem orbitalu Pb  $6p$  [40]. Dalším významným prvkem ovlivňujícím toleranci perovskitů vůči poruchám krystalické mříže je také fakt, že atomy je energeticky náročné vychýlit z jejich stálých poloh [50].

### 2.1.2 Fotoluminiscence halogenidových olovnatých perovskitů

Nanokrystaly a kvantové tečky HOP vykazují laditelnost šíře zakázaného pásu v závislosti na jejich velikosti. Fotoluminiscence HOP vyzařuje s vysokou intenzitou, úzkým spektrálním profilem a vysokými kvantovými účinnostmi. Kvantová účinnost fotoluminiscence HOP se pohybuje okolo (80–95) % v zelené a červené části spektra a v modré oblasti se jedná o hodnoty (10–20) % [40].



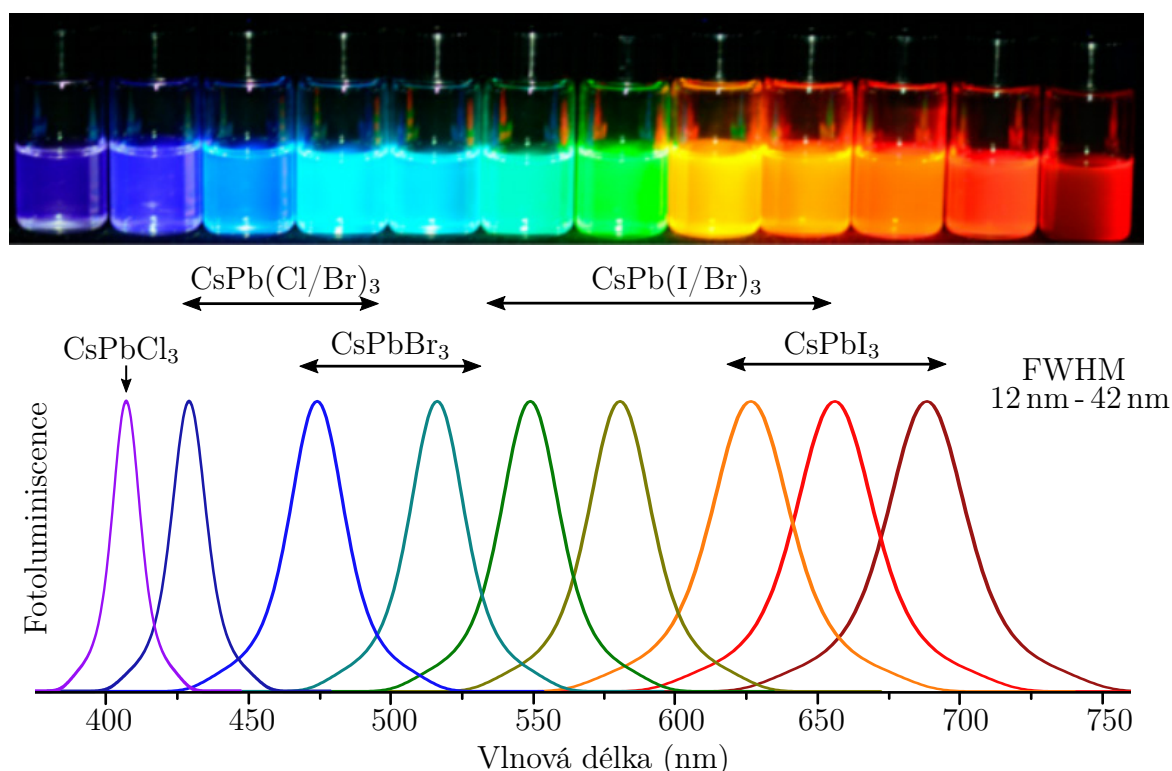
**Obrázek 2.2:** Poruchy krystalické mřížky HOP. a) Neporušená mřížka, b) vakance, c) intersticiální atom, d) substituce, e) Frenkelův defekt - intersticiální atom a vakance stejného atomu, f) Schottkyho defekt - vakance aniontu a kationtu, g) substituční nečistota s cizím (oranžovým) atomem a h) intersticiální nečistota s cizím atomem [51].



**Obrázek 2.3:** Schematické zobrazení energiových pásů u krystalů a) netolerantních a b) tolerantních vůči defektům krystalické mřížky. V konvenčních polovodičových materiálech je zakázaný pás formován mezi vazebnými  $\sigma$  a antivazebnými  $\sigma^*$  orbitaly. Defekty krystalu se u těchto materiálů projevují jako slabě vazebné či nevazebné stavy a nachází se uvnitř zakázaného pásu energií. Orbitály uvnitř zakázaného pásu energií narušují elektronovou strukturu krystalu a modifikují jeho optické vlastnosti. U HOP je zakázaný pás formován mezi dvěma antivazebnými orbitaly a poruchy krystalu se tak projeví jako velmi mělké elektronové pastě nebo metastabilní orbitály uvnitř vodivostního a valenčního pásu. Tyto orbitály tedy nemohou ovlivnit zářivé rekombinační procesy uvnitř HOP. Převzato a upraveno z [52].

Kvantová účinnost HOP v modré oblasti viditelného spektra může být zvýšena až na hodnotu blízkou 100 %, a to navázáním vhodných ligandů. U perovskitu  $\text{CsPbI}_3$ , který vykazuje fotoluminiscenci v modré části spektra, se jedná při výrobě o využití prekursoru  $\text{PbI}_2$  obohaceného o trioctylfosfin ( $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{P}$ ) [40, 53].

Pro optoelektronické aplikace jsou velmi vhodné vysoce luminiscentní HOP kvantové tečky umístěné v koloidním roztoku. Anorganické perovskity  $\text{CsPbX}_3$  lze připravit z velmi levných a dostupných komerčních prekursorů, přičemž fotoluminiscence těchto perovskitových nanokrystalů pokrývá celou část viditelného spektra. Fotoluminiscenci plně anorganických HOP kvantových teček v koloidních roztocích pozorujeme na obrázku 2.4.



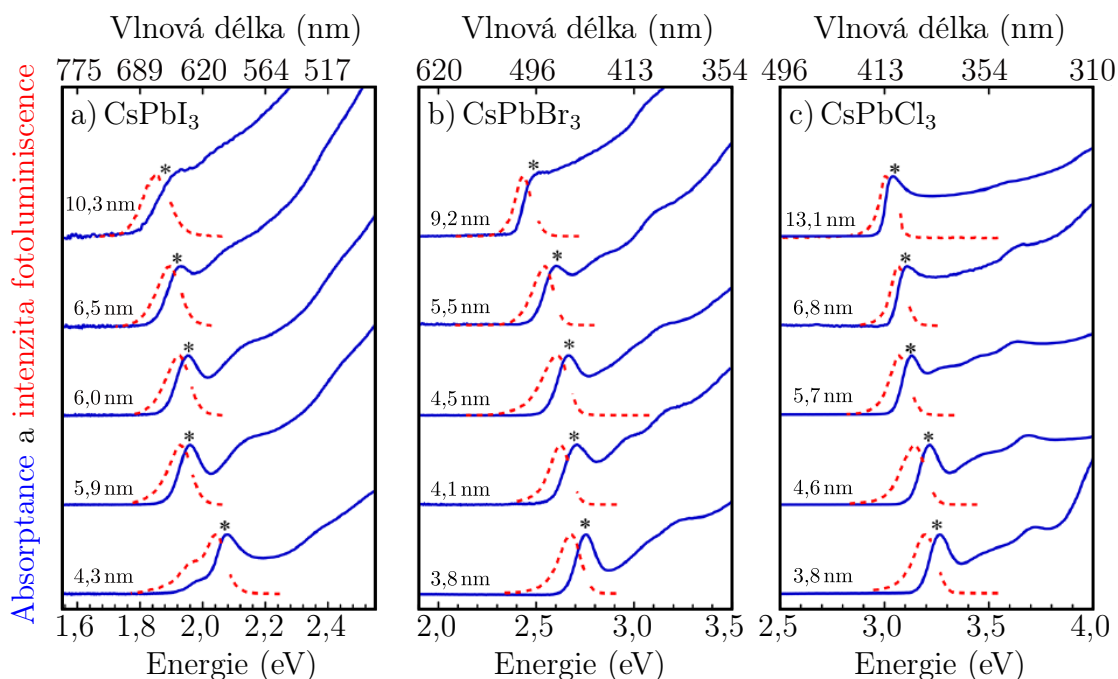
**Obrázek 2.4:** Fotoluminiscence (4–15) nm velkých pravoúhlých nanokrystalů perovskitů  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) v koloidním roztoku. K excitaci fotoluminiscence dochází osvitěním ultrafialovou lampou ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Pod obrázkem koloidních roztoků pozorujeme reprezentativní fotoluminiscenční spektra HOP, které odpovídají světélkujícím koloidním roztokům, a jež se rozpínají přes celé viditelné spektrum. Fotoluminiscenční spektra HOP mají úzké emisní spektrální profily se šířkou na polovině maximální hodnoty (FWHM z angl. *Full Width at Half Maximum*) (12–42) nm. Upraveno z [54].

O potenciálním využití HOP se hovoří především ve spektrální oblasti (410–530) nm. Fotoluminiscence HOP zde vykazuje vysoké hodnoty kvantové účinnosti a má střední zářivé doby života (1–29) ns. V této oblasti u klasických kvantových teček na bázi chalkogenidů a kovů dochází k výrazné fotodegradaci. Naproti tomu jsou HOP zářící v této oblasti spektra vysoce chemicky stabilní [54].

Šíře zakázaného pásu HOP je závislá na velikosti perovskitových nanočástic [47, 54]. Společně se šíří zakázaného pásu je ovlivněn velikostí nanokrystalů také Stokesův posuv fotoluminiscence. Tento posuv může dosahovat hodnot (15→100) meV pro nano-

krystaly HOP s typickými rozměry (13→3) nm a liší se pro různé halogenové anionty. Největší Stokesův posuv je zaznamenán pro anionty jódu, menší pro anionty bromu a k nejmenšímu posuvu fotoluminiscence dochází u aniontů chloru. Střední hodnota Stokesova posuvu pro krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  je  $(42 \pm 5)$  meV [55].

Existence fotoluminiscenčního posuvu u HOP značí, že absorpční a emisní stavy u HOP nanokrystalů se liší (viz obrázek 2.5). Úplné pochopení a vysvětlení podstaty absorpčních a emisních stavů v HOP nanokrystalech je podstatným faktorem pro využití jejich plného aplikačního potenciálu. Vysvětlení původu Stokesova posuvu fotoluminiscence je tématem mnoha odborných debat [55].



**Obrázek 2.5:** Absorbance (modré plné čáry), což je poměr absorbovaného světla ku světlu dopadlého na vzorek [56], a fotoluminiscenční spektra (červené čárkované linky) reprezentativních nanočástic a)  $\text{CsPbI}_3$ , b)  $\text{CsPbBr}_3$  c) a  $\text{CsPbCl}_3$  v toluenu. Excitační vlnová délka fotoluminiscence je ve spektrech značena symbolem \*. Převzato a upraveno z [55].

Závislost Stokesova posuvu na velikosti perovskitových nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$  byla diskutována ve studii [57]. Za předpokládanou příčinu jeho vzniku byl označen vázaný děrový stav (CHS z angl. *Confined Hole State*) na hranici valenčního pásu, jehož energie je závislá právě na rozměrech krystalu. I když je absorpce na tomto stavu poměrně nepravděpodobná, v důsledku změny hustoty stavů po absorpci fotonu méně energiovými valenčními stavy vykazuje CHS jasné emisní chování. Z toho důvodu byla za původce Stokesova posuvu označena intrinsická fotoluminiscence v rámci emise z CHS [57].

Alternativní výklady Stokesova posuvu fotoluminiscence HOP zahrnují artefakty po reabsorpci [58] nebo rychlou spektrální dynamiku v důsledku kmitů mříže indukovaných interakcí s polarony [59]. Polarony jsou kvazičástice reprezentující energiové kvantum kolektivních oscilací elektromagnetického pole a fononů [19].



## Anti-Stokesova fotoluminiscence halogenidových olovnatých perovskitů

Při absorpci jednoho či více fotonů jsou anorganické nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbX}_3$  schopné vykazovat anti-Stokesův posuv fotoluminiscence. Dvou- a tří-fotonové procesy u koloidních nanočástic perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  mají účinný průřez absorpce o dva řády vyšší než konvenční polovodičové nanočástice. Stimulovaná emise více-fotonových absorpčních procesů je fotostabilní s laditelnou vlnovou délkou [60, 61].

Naprostým unikátem je emise fotoluminiscence HOP v zelené části spektra při tří-fotonových procesech. Výrazné nelineární chování  $\text{CsPbX}_3$  perovskitových nanokrystalů napovídá tomu, že by tyto materiály v budoucnu mohly být využity jako multi-fotonově opticky čerpaná média. HOP by tak mohlo být využito při konstrukci laserů s nízkou prahovou hodnotou laseru a vysokým koeficientem zesílení [61]. Více-fotonová absorpce a frekvenční konverze nahoru již byla pozorována i u hybridních organicko-anorganických HOP, jmenovitě u perovskitu  $\text{MAPbBr}_3$  [62].

Společně s nelineárními více-fotonovými procesy byly u HOP pozorovány fononově asistované jedno-fotonové procesy ústící v intenzivní anti-Stokesovu fotoluminiscenci. Jedno-fotonových procesů lze využít například k optickému chlazení a bylo ukázáno, že s nimi souvisí pokles teploty u 2D a 3D HOP krystalů. Možná aplikace chlazení laserem by byla vhodná například při konstrukci integrovaných opticky chlazených zařízení. Optickým chlazením bylo možné dosáhnout snížení teploty o 23 K až 59 K u perovskitů  $\text{MAPbI}_3$  a  $\text{PhEPbI}_4$  [63].

Přesná fyzikální podstata vzniku anti-Stokesovy fotoluminiscence u HOP v důsledku fononově asistované jedno-fotonové absorpce není známa. Závěry nedávné studie [64] však hovoří o původu anti-Stokesovy luminiscence v důsledku stavů na hranicích zakázaného pásu. Studium vysokorychlostní kinetiky nosičů nábojů poukazuje na instantní konverzi lokalizovaných excitonů, generovaných jedno-fotonovými procesy, na volné excitony absorpcí více fotonů. Ty jsou následně termálně disociovány ve volné nosiče náboje na hranicích pásů, kde tvoří fotobělící pás (z angl. *photobleaching band*). Ten však snižuje intenzitu fotoluminiscence a souvisí s přítomností zkřivených osmistěnnů  $[\text{PbX}_6]$  na povrchu HOP nanokrystalů. Ke zvýšení účinnosti anti-Stokesovy fotoluminiscence tedy studie [64] doporučuje povrchové úpravy, které by odstranily vrstvy zodpovědné za vybělování fotoluminiscence HOP.

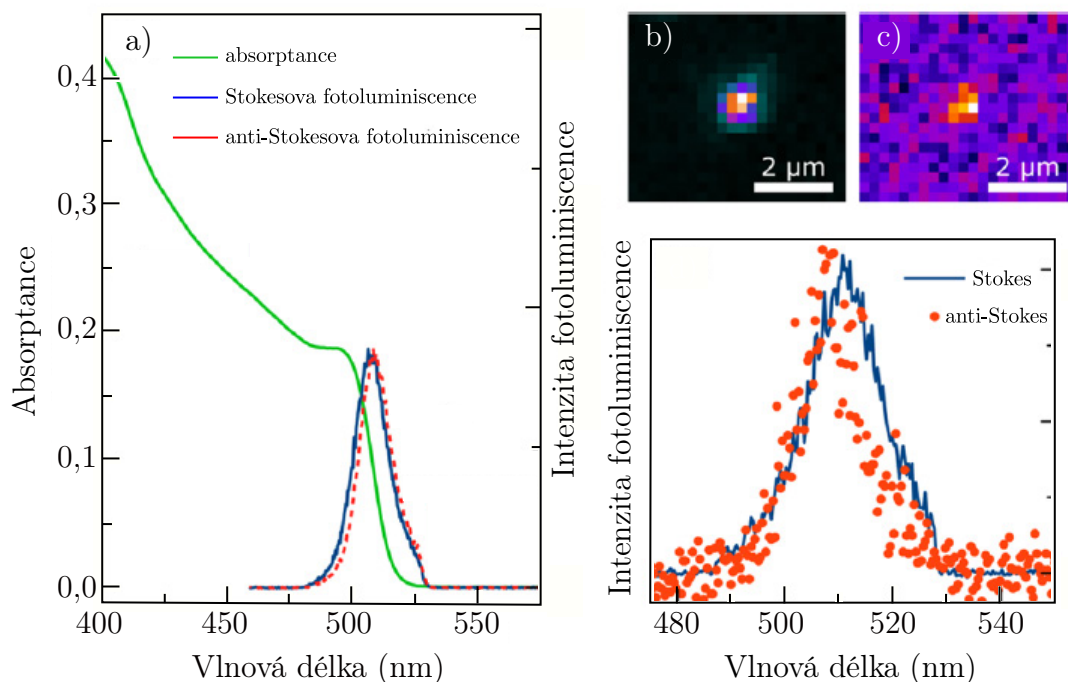
Vysoce emisivní nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  vykazují anti-Stokesovu fotoluminiscenci jak kolektivně, tak i jednotlivě [60]. Jsou-li připraveny koloidní roztoky perovskitů  $\text{CsPbBr}_3$  dle postupu prezentovaného studií [54] a podstoupí-li ošetření povrchu thiokyanátovou<sup>1</sup> solí, dosahuje jejich vnější kvantová účinnost hodnot blízkou jedné [66]. Studie [60] porovnávala vnější kvantové účinnosti Stokesovy a anti-Stokesovy fotoluminiscence nanokrystalů perovskitů  $\text{CsPbBr}_3$  a její výsledky jsou vidět na obrázku 2.6.

Fotoluminiscenční spektra byla měřena za pokojové teploty a Stokesova fotoluminiscence byla buzena energií nad šíří zakázaného pásu odpovídající  $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ , přičemž anti-Stokesova fotoluminiscence byla excitována energií pod šíří zakázaného pásu odpovídající  $\lambda_{\text{exc}} = 536 \text{ nm}$ . Externí kvantová účinnost Stokesovy luminiscence dosáhla hodnoty 85 % a anti-Stokesovy luminiscence 75 % [60].

---

<sup>1</sup>Thiokyanát, známý také pod názvem rhodanid, je aniontem  $[\text{SCN}]^-$  [65].





**Obrázek 2.6:** a) Absorptance (zelená křivka) a spektra Stokesovy (modrá křivka) a anti-Stokesovy (červená křivka) fotoluminiscence perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  excitovaná osvětlením na vlnových délkách 460 nm pro Stokesův posuv a 536 nm pro anti-Stokesův posuv. Fotoluminiscenční mapy osamocенého nanokrystalu perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  při buzení b) Stokesovy a c) anti-Stokesovy fotoluminiscence. d) Pod fotoluminiscenčními mapami jsou zobrazena jim odpovídající spektra. Převzato a upraveno z [60].

## 2.2 Využití a potenciální aplikace halogenidových olovnatých perovskitů

HOP získaly v posledních deseti letech nevídané množství pozornosti hlavně díky jejich potenciálnímu využití ve fotovoltaice [5]. Účinnost perovskitových solárních článků dosahuje hodnoty až 23 % a to za nízkých výrobních nákladů [67]. HOP nanokrystaly však podléhají rychlé chemické dekompozici v důsledku vnějších vlivů, jako je například teplota či vlhkost, což má za následek i negativní ovlivnění účinnosti konverze světla na elektrickou energii. Právě proto je chemická a optická stabilita HOP nanokrystalů naprosto klíčovým prvkem pro jejich implementaci v optoelektronických aplikacích a je hojně studována [3, 68, 69].

Zároveň se studiem chemické a optické stability perovskitových solárních článků je zkoumán také teoretický rámec jejich využitelnosti, jako je například dynamika nosičů náboje. Uvnitř HOP byl pozorován významný *hot-phonon bottleneck effect* (tzv. efekt hrdla láhve nebo efekt zúžení pro horké fonony, což jsou fonony s vysokou kinetickou energií) [70]. U klasických solárních článků, tvořených polovodiči s jedním přechodem, dochází k disipaci optické energie ve formě tepla v důsledku vybuzení longitudinálních optických fononů. Tento mechanismus vede ke ztrátě až 50 % celkové absorbované energie [71]. Efekt zúžení pro horké fonony u HOP snižuje míru disipace optické energie

a mohl by tak být významným nástrojem k dalšímu zvyšování účinnosti perovskitových solárních článků [72].

Perovskity  $\text{CsPbX}_3$  natolik ovlivnily vývoj solárních článků, světla emitujících diod a kvantových technologií, že byly již komercializovány a to firmami Quantum Solutions ze Saudské Arábie, Avantama AG ze Švýcarska a PlasmaChem GmbH z Německa [41]. HOP nanokrystaly se začínají studovat i z hlediska využití v jedno-fotonových zdrojích. Emitory jednotlivých fotonů se pokládají za revoluční technologii v oblasti kvantových technologií, jako je kvantová kryptografie nebo kvantová komunikace [73].

Nanokrystaly HOP byly označeny za vhodné kandidáty pro konstrukci jedno-fotonových zdrojů na základě studie koloidních nanokrystalů  $\text{CdSe}$ . Ta poukázala na přednosti využití polovodivých nanomateriálů v konstrukci jedno-fotonových zdrojů [74]. Proto byly dále kromě nanokrystalů  $\text{CdSe}$  zkoumány i perovskity  $\text{CsPbX}_3$  [75]. Při zchlazení nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbX}_3$  na teplotu 5 K bylo při zkoumání spektrální odezvy jednotlivých krystalů zjištěno, že perovskity jsou schopné stabilní a rychlé jedno-fotonové emise s úzkým spektrálním profilem [75]. Četnost jedno-fotonové emise perovskitových nanokrystalů za teploty 5 K je až tisíckrát vyšší než u nanokrystalů na bázi  $\text{CdSe}$ . Střední doba života zářivého procesu perovskitu  $\text{CsPbX}_3$  při teplotě 5 K se pohybovala řádově ve stovkách pikosekund [76].

Další potenciální využití nalézají HOP nanočástice například ve výrobě barevných displejů s vysokým rozlišením [77], při konstrukci detektorů vysokoenergievého gamma záření s vysokým rozlišením [6] nebo obecně detektorů ionizujícího záření [46]. V kombinaci s oxidem grafenu mohou HOP kvantové tečky sloužit jako fotokatalyzátory procesů odbourávajících oxid uhličitý [7].

## 3. Metody pro optickou charakterizaci pokročilých nanomateriálů

V této kapitole jsou popsány metody, které byly využity k zobrazování, optické charakterizaci a chemické analýze nanočástic perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . U použitých metod je popsán fyzikální princip, na kterém je založena jejich funkčnost, a je diskutována konstrukce příslušných přístrojů.

### 3.1 Zobrazovací techniky

Pro zobrazování HOP nanočástic je v této diplomové práci využito metod s vysokým laterálním rozlišením. Pomocí těchto zobrazovacích metod je určena velikost, tvar a míra pokrytí substrátu nanočásticemi perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ , jejichž detailní zobrazení by v konvenční optické mikroskopii nebylo možné.

#### 3.1.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

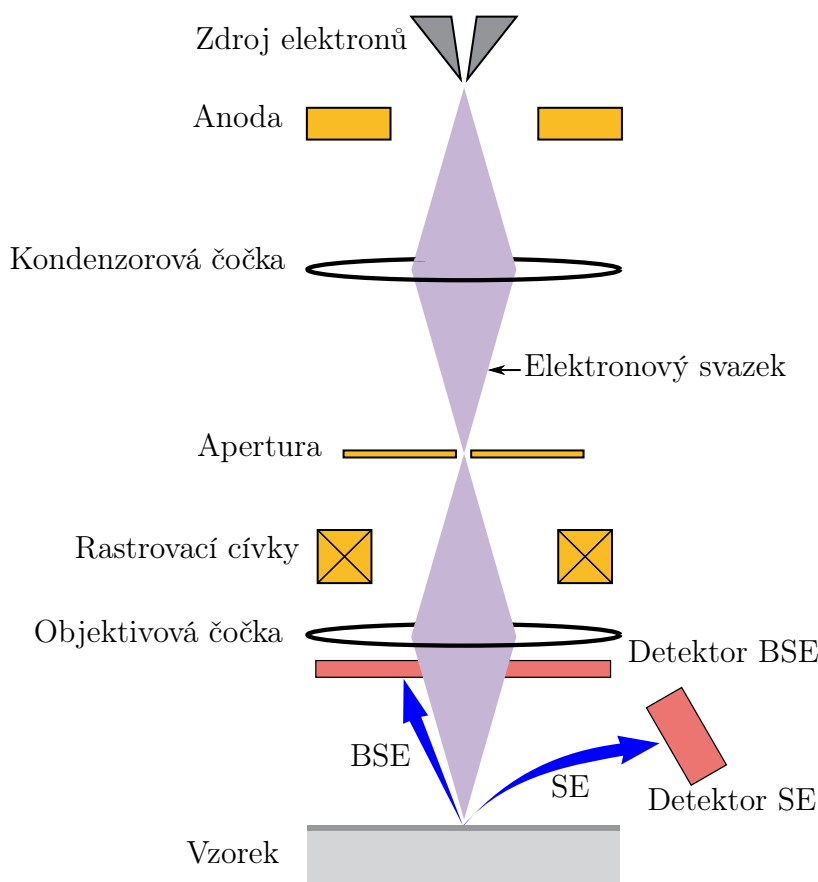
Rastrovací elektronový mikroskop (SEM z angl. *Scanning Electron Microscope*) používá k zobrazování elektronový svazek. Princip SEM je zobrazen na obrázku 3.1. Elektrony jsou emitovány elektronovým zdrojem (katodou) a jsou urychleny potenciálovým rozdílem mezi katodou a anodou. Běžně se používá urychlovacího napětí od 100 V do 30 kV. Pomocí metody SEM je možné dosáhnout rozlišení (1–10) nm, přičemž elektronový svazek je formován soustavou dvou nebo tří magnetických čoček.

Systém deflečních cívek umístěný před objektivovou čočkou slouží k rastrování elektronovým svazkem po vzorku. Díky tomu je možné zaznamenávat signál řádek po řádku ve vybrané pravoúhlé oblasti. Při interakci primárního svazku se vzorkem dochází mj. k elastickému rozptylu elektronů nebo k excitaci sekundárních elektronů přímo ze vzorku.

K tvorbě obrazu využíváme detekce sekundárních elektronů (SE z angl. *Secondary Electrons*), zpětně odražených elektronů (BSE z angl. *Back-Scattered Electrons*) či obou signálů. Rastrování elektronovým svazkem po vzorku je synchronizované s detektory, které zaznamenávají intenzitu signálu v daném místě v závislosti na počtu dopadlých elektronů. Typ sbíraného signálu závisí na typu detektoru.

BSE jsou detekovány nejčastěji kruhovým detektorem umístěným přímo nad vzorkem. Podílí se na tvorbě obrazu a nesou informaci o materiálovém kontrastu. SE jsou detekovány detektorem umístěným nejčastěji na boku elektronového tubusu. Vznikají

neelastickou interakcí elektronu primárního svazku s elektronovými orbitaly atomů vzorku. Zobrazením SE získáváme informaci o morfologii pozorovaného preparátu [78].

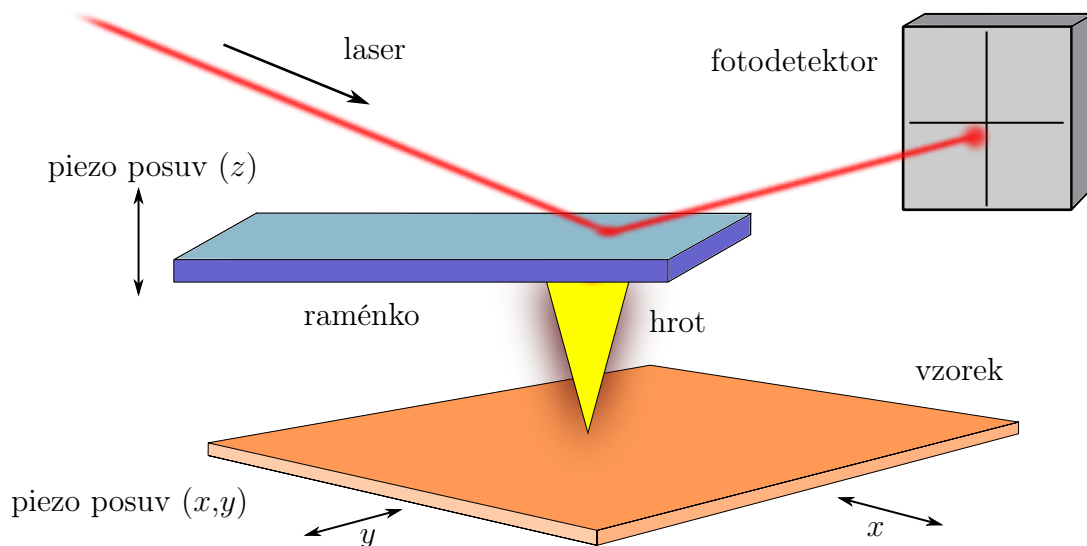


**Obrázek 3.1:** Schéma SEM. Elektrony jsou emitovány katodou a urychleny potenciálovým rozdílem mezi katodou a anodou na požadovanou energii. Systémem dvou nebo tří magnetických čoček dochází k formaci elektronového svazku, který je zaostřen na povrch pozorovaného objektu. Cívkami rastrují elektronovým svazkem po vzorku. K zaznamenání obrazu jsou použity detektory BSE či SE. V každém bodě zvolené pravoúhlé oblasti je zaznamenána intenzita závislá na počtu dopadlých elektronů na daný detektor. Převzato a upraveno z [78, 79].

### 3.1.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM z angl. *Atomic Force Microscopy*) je zobrazovací technika založená na principu interakce atomů ostrého hrotu a povrchu vzorku (obrázek 3.2). Hrot je umístěn na raménku, které se vlivem působících meziatomárních sil deformuje. K deformaci raménka dochází působením přitažlivých a odpuzivých krátkodosahových sil. Díky tomu je AFM schopné měřit topografii jak vodivých, tak nevodivých vzorků s vysokým laterálním rozlišením, které je závislé pouze na ostrosti hrotu rastrující sondy.

Deformace raménka je nejčastěji detekována laserovým svazkem dopadajícím na povrch raménka. Světlo laseru se odráží od povrchu raménka a dopadá na pozičně citlivý fotodetektor. Ten je tvořen fotosenzitivními diodami, pomocí nichž je získávána vertikální poloha rastrující sondy, a tedy topografie zobrazovaného vzorku [80].



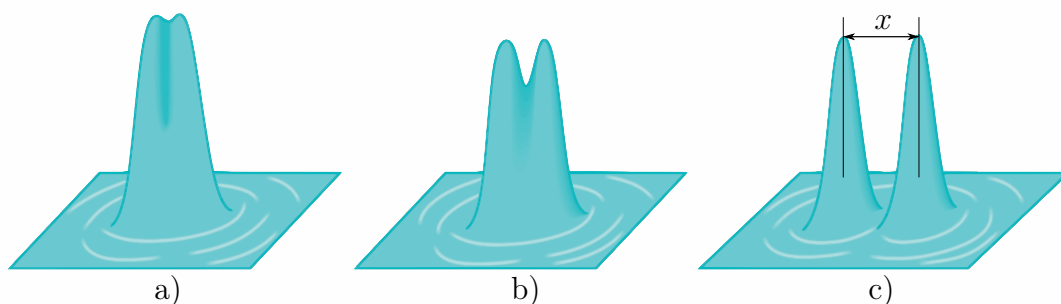
**Obrázek 3.2:** Schéma AFM. Sonda je tvořena tenkým raménkem s ostrým hrotem, který interaguje se vzorkem vlivem meziatomárních sil. Raménko se vlivem meziatomárních sil deformuje a informace o této interakci se zaznamenává v podobě výšky raménka. Topografie je nejčastěji zaznamenávána odrazem světla laseru od povrchu raménka na citlivý fotodetektor. Převzato a upraveno z [78].

### 3.1.3 Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli

Rozlišení klasické optické mikroskopie je silně ovlivněno difrakčními jevy (obrázek 3.3). V Abbého formalismu mluvíme o možnosti rozlišení dvou bodů, pokud je jejich vzdálenost srovnatelná nebo větší než hodnota

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2NA}, \quad (3.1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého světla a NA je numerická apertura objektivu [81]. Použitím elektromagnetického záření jsme tedy limitováni na zobrazování detailů, které jsou rozměry srovnatelné nebo větší než vlnová délka použitého záření [82].

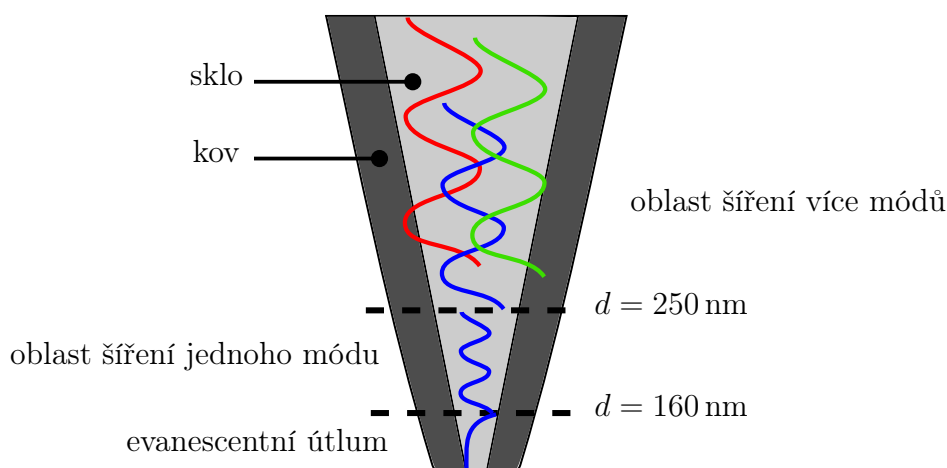


**Obrázek 3.3:** Difrakční obrazec dvou bodových zdrojů světla. Body se zobrazí po průchodu optickou soustavou jako Airyho disky, které se snažíme od sebe rozlišit. a) Pokud se Airyho disky nachází příliš blízko a vzdálenost jejich hlavních maxim je  $x < \Delta x$ , nebudeme je schopni při pozorování od sebe rozlišit. b) Pokud mezi dvěma hlavními maximy Airyho disků pozorujeme pokles intenzity o 20 %, pak dojde k jejich rozlišení. c) V případě  $x > \Delta x$  budou body doazajista rozlišeny. Převzato z [83].

Vliv difrakčních jevů u optické mikroskopie v dalekém poli<sup>1</sup> by se dal popsat tak, že dané zobrazení je limitováno určitým spektrem prostorových frekvencí, které jsme schopni detekovat. K překonání difrakčního limitu byla vynalezena tzv. mikroskopie v blízkém poli, která využívá při zobrazování speciálních sond adaptovaných pro detekci blízkého pole [84].

O blízkém poli hovoříme v případě, že je zdroj světla nebo jeho detektor umístěn ve vzdálenosti od pozorovaného objektu, která je o mnoho menší, než vlnová délka záření používaného k jeho zobrazování [85]. Tyto sondy jsou schopné zaznamenávat i evanescentní pole a mají tedy schopnost zobrazení neomezeného spektra prostorových frekvencí [84].

Jednou z metod schopných zobrazit evanescentní pole je rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM z angl. *Scanning Near-field Optical Microscopy*). Ta využívá stejného principu jako AFM, tedy meziatomární interakce mezi atomy ostrého hrotu a vzorku. Metoda SNOM je schopna zobrazit topografii pozorovaného vzorku, avšak na rozdíl od AFM nepoužívá celistvý ostrý hrot, ale optické vlákno vyleptané do tvaru kužele (viz obrázek 3.4) [86].



**Obrázek 3.4:** Schematické zobrazení principu šíření elektromagnetických módů optickým vláknem u metody SNOM. Módy se optickým vláknem šíří totálním odrazem. V určitém zúženém místě optického vlákna dochází k omezení počtu módů, které se vláknem mohou šířit. Nakonec dochází k šíření jednoho elektromagnetického módu, který začne být evanescentně tlumen. Převzato a upraveno z [86].

Optickým vláknem se šíří určitý počet módů elektromagnetického záření. Ve chvíli, kdy záření dorazí do zúženého a leptaného místa, začne počet módů, které vlákno dokáže přenášet, klesat. Vyleptaná část optického vlákna je pokována tenkou vrstvou zlata či hliníku a je v ní vytvořena apertura s průměrem, který je menší než vlnová délka světla  $d = (50-80) \text{ nm}$ . Tenká kovová vrstva brání módům v „prosakování“ ven z optického vlákna. Elektromagnetické pole tak dosahuje i v místě apertury nenulové intenzity a slouží jako téměř bodový zdroj světla s rozměry menšími, než je vlnová délka. Proto je kromě topografie SNOM schopen zobrazit i obraz blízkého pole [86].

<sup>1</sup>O dalekém poli hovoříme v případě, kdy je zdroj světla či jeho detektor umístěn v takové vzdálenosti od pozorovaného objektu, která je mnohem větší, než je vlnová délka světla [84].

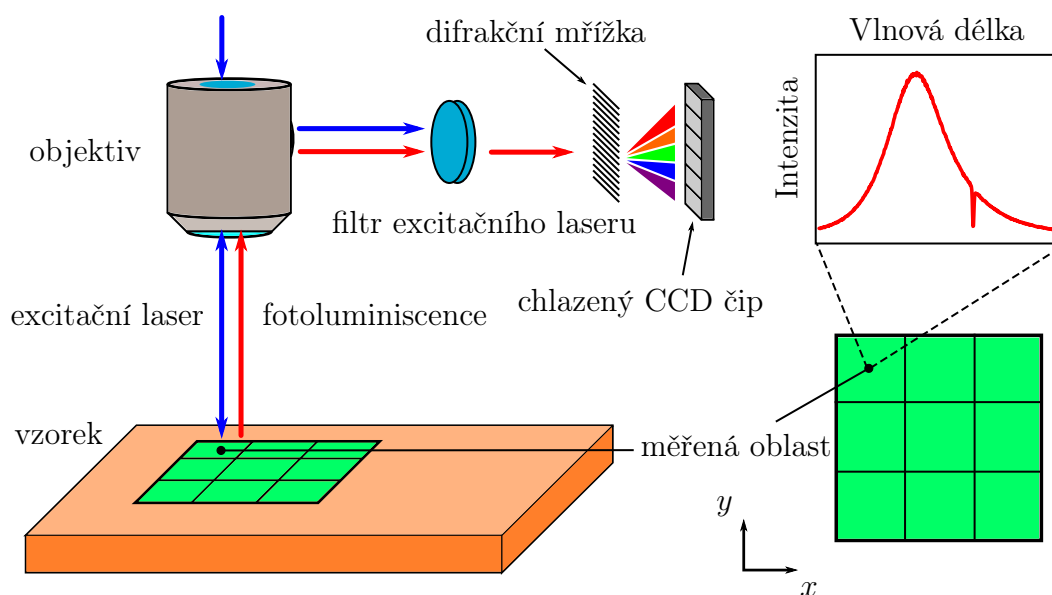
Stejného principu může být využito opačným směrem a tudíž je SNOM schopný detekovat evanescentní vlny, které se při vhodných podmínkách změní z evanescentních vln na harmonické a začnou se šířit totálním odrazem optickým vláknem. Tehdy jsme je schopni detekovat a utvářet optický obraz s rozlišením pod difrakčním limitem světla. SNOM dosahuje typického laterálního rozlišení (50–100) nm, ve výjimečných případech (10–30) nm. [84, 86].

## 3.2 Spektroskopické metody

V této části kapitoly jsou prezentovány spektroskopické metody, které byly použity k analýze fotoluminiscenčních vlastností a chemického složení nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ .

### 3.2.1 Fotoluminiscenční mapování

Studium fotoluminiscenčních vlastností v této diplomové práci probíhá za pomoci konfokálního mikroskopu, ke kterému je připojen laser a spektrometr. Konfokální mikroskop má oproti klasickému optickému mikroskopu vyšší rozlišení, které je dáno detekcí světla pouze z ohniskové roviny mikroskopu [87]. Fotoluminiscenční mapy jsou tvořeny rastrováním motorizovaného stolku a měřením fotoluminiscenčního spektra v každém bodě zvolené pravoúhlé oblasti na vzorku (viz obrázek 3.5).



**Obrázek 3.5:** Schematické zobrazení konfokálního mikroskopu v režimu fotoluminiscenčního mapování.

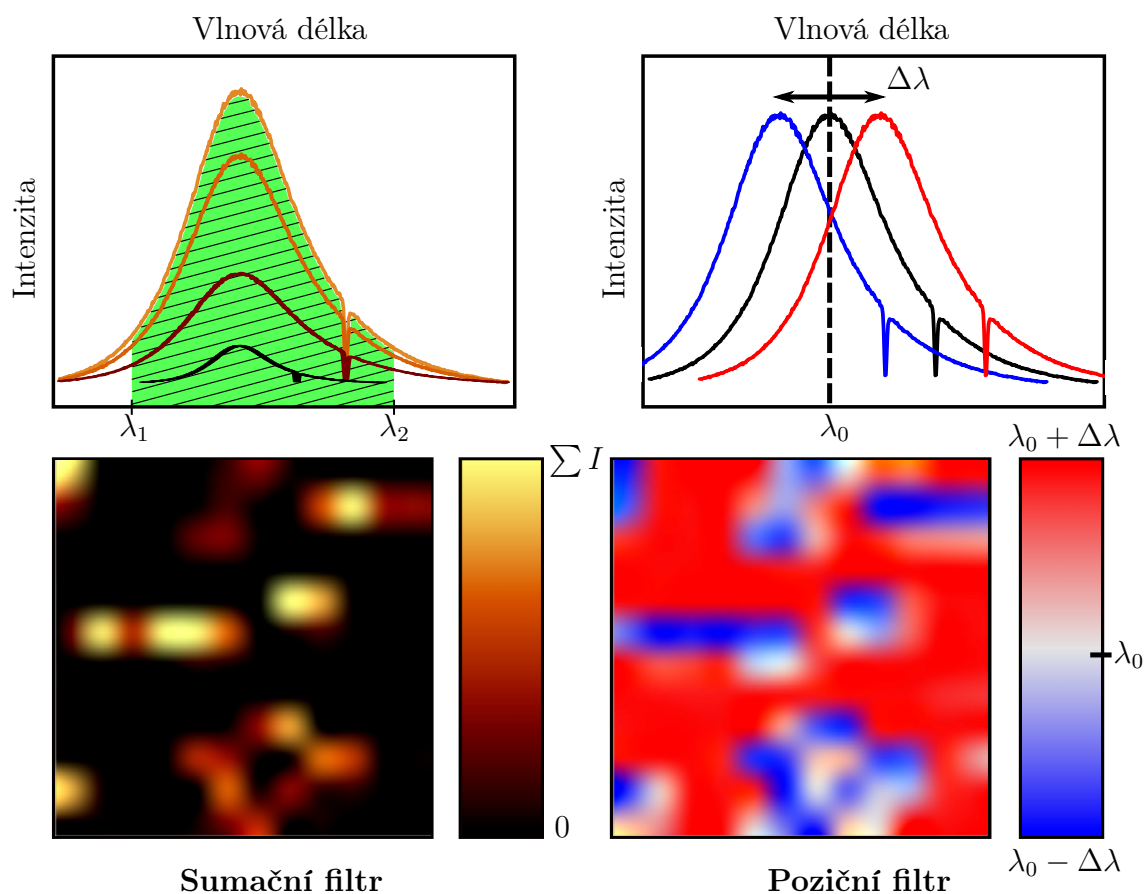
Na vzorek umístěný na motorizovaném stolku dopadá světelný svazek z laseru, fokusovaný objektivem konfokálního mikroskopu. Interakcí excitačního světla laseru s nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  dochází k vybuzení fotoluminiscence, jejíž signál je sbírán znovu objektivem mikroskopu.



Světlo z laseru společně se světlem z fotoluminiscence putuje tubusem mikroskopu a buď soustavou difrakčních mřížek nebo optickým filtrem dochází k odfiltrování světla laseru. Do detektoru tak putuje pouze fotoluminiscenční signál.

V detektoru dopadá zbývajícím neodfiltrované světlo na difrakční mřížku a je rozloženo na spektrum, které se zobrazuje na CCD čipu. Pro určitou část spektra vlnových délek<sup>2</sup> je tak získána intenzita a vytvořeno spektrum, odpovídající danému bodu. Informace, které touto metodou získáváme, jsou tedy poloha zobrazovaného místa  $(x,y)$  a fotoluminiscenční spektrum  $I(\lambda)$  odpovídající tomuto místu.

K vytvoření samotné fotoluminiscenční mapy je nutno využít informací  $x, y, I(\lambda)$  a sledovat určitou veličinu. V předložené práci jsou aplikovány na fotoluminiscenční spektra dva matematické filtry a je pozorován obsah plochy pod fotoluminiscenční křivkou  $\sum I$  a posuv těžiště  $\lambda_0 \pm \Delta\lambda$  fotoluminiscenčního píku (viz obrázek 3.6).



**Obrázek 3.6:** Grafické znázornění principu sumačního a pozičního filtru. V horní části obrázku se nachází fotoluminiscenční spektra a ve spodní části se jedná o fotoluminiscenční mapy po aplikaci matematických filtrů.

První filtr nazýváme sumačním filtrem. Ten přiřazuje každému pixelu na pozici  $(x,y)$  určitou hodnotu z barevné škály napravo od fotoluminiscenční mapy podle toho, jaký obsah  $\sum I$  se pod fotoluminiscenční křivkou nachází.

<sup>2</sup>Spektrální rozlišení je dáno počtem vrypů difrakční mřížky na 1 mm [88].



Obsah pod fotoluminiscenční křivkou v intervalu  $\langle \lambda_1, \lambda_2 \rangle$  je počítán jako

$$\sum I = I(\lambda_1) + I(\lambda_1 + d\lambda) + I(\lambda_1 + 2d\lambda) + \dots + I(\lambda_2), \quad (3.2)$$

kde  $d\lambda$  vyjadřuje krok mezi dvěma body, ve kterých dochází k integraci. Čím větší plocha je uzavřena fotoluminiscenční křivkou, tím světlejší je pixel odpovídající danému spektru. Světlejší místa ve fotoluminiscenční mapě, vytvořené sumačním filtrem, tak odpovídají i místům s intenzivnější fotoluminiscencí.

Poziční filtr pracuje s pozicí těžiště  $\lambda_0$  fotoluminiscenčního píku. Výpočet těžiště  $\lambda_0$  fotoluminiscenční křivky je váženým průměrem

$$\lambda_0 = \frac{I(\lambda_1)\lambda_1 + I(\lambda_1 + d\lambda)(\lambda_1 + d\lambda) + I(\lambda_1 + 2d\lambda)(\lambda_1 + 2d\lambda) + \dots + I(\lambda_2)}{I(\lambda_1) + I(\lambda_1 + d\lambda) + I(\lambda_1 + 2d\lambda) + \dots + I(\lambda_2)}. \quad (3.3)$$

Od stanoveného těžiště vlnové délky  $\lambda_0$  je zobrazena odchylka  $\Delta\lambda$ , která může být větší nebo menší jak nula. Pixely s fotoluminiscenčním spektrem odpovídajícím pozici  $\lambda_0$  jsou označeny bílou barvou.

Pokud se těžiště fotoluminiscence posunuje do oblasti delších vlnových délek, je  $\Delta\lambda > 0$  a odpovídajícím pixelům je přidělen odstín červené barvy dle velikosti posuvu. V opačném případě, kdy je  $\Delta\lambda < 0$ , dochází k modrému posuvu fotoluminiscence a filtr tak aplikuje na odpovídající pixely odstín modré barvy. Optická sestava konfokálního mikroskopu slouží i k měření Ramanovy spektroskopie.

### 3.2.2 Ramanova spektroskopie

Interakcí fotonu jakožto částice reprezentující energiové kvantum elektromagnetického záření a fononu jakožto kvazičástice reprezentující energiové kvantum elastických vibrací krystalické mřížky rozumíme rozptyl světla na vibračních stavech krystalu.

Rozptyl světla na pevné látce může být pružný nebo nepružný. Při pružném rozptylu jsou koncová energie i velikost hybnosti fotonu  $\hbar\omega_f, \hbar k_f$  shodné s počáteční energií a velikostí hybnosti  $\hbar\omega_i, \hbar k_i$ . U nepružného rozptylu jsou však tyto energie a velikosti hybností rozdílné. Nepružný rozptyl světla na vibračních stavech krystalu nazýváme Ramanovým rozptylem, pojmenovaném po indickém fyzikovi C. V. Ramanovi [15].

K interakci světla s pevnou látkou dochází prostřednictvím polarizovatelnosti valenčních elektronů nebo dipólových momentů kmitajících molekul. V přítomnosti elektrického pole  $\mathbf{E}_0$  vlny dopadajícího světla dochází v pevné látce k indukci polarizace  $\mathbf{P}$ , která je provázána s  $\mathbf{E}_0$  přes tenzor susceptibility  $\hat{\chi}$

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \hat{\chi} \mathbf{E}_0. \quad (3.4)$$

Periodická modulace vektoru polarizace  $\mathbf{P}$  vede k emisi elektromagnetické vlny, kterou nazýváme rozptýlenou vlnou. V klasické aproximaci lze nahlížet na tento proces jako na záření oscilujícího dipólu. Pohlížeje na tyto oscilace z hlediska teorie elastických vln a nazvěme  $\mathbf{q}$  vlnovým vektorem a  $\omega(\mathbf{q})$  frekvencí kmitajících atomů – fononů. Tenzor susceptibility tedy lze popsat jako funkci závislou na výchylkách atomů pevné

látky z rovnovážných poloh vlivem vibrací  $x(\omega(\mathbf{q}), \mathbf{q})$ . Jelikož jsou výchylky  $x_0 + \Delta x$  atomů z rovnovážných poloh velmi malé, můžeme  $\hat{\chi}$  rozepsat jako funkci prostorové proměnné  $x$  pomocí Taylorova rozvoje

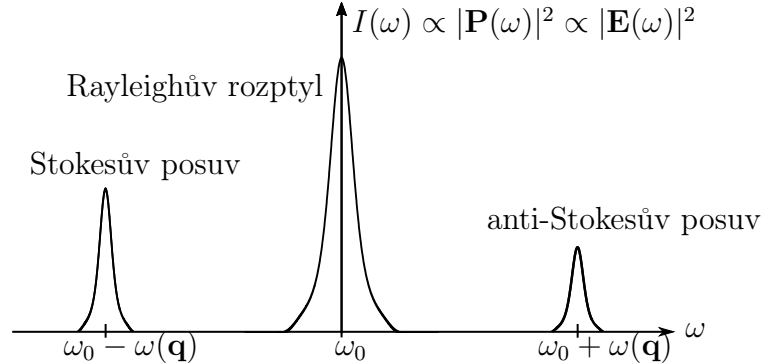
$$\hat{\chi} = \hat{\chi}_0 + \frac{\partial \hat{\chi}}{\partial x}(x - x_0). \quad (3.5)$$

Velikost vlnového vektoru viditelného světla  $||\mathbf{k}||$  je v porovnání s velikostí vektoru reciproké krystalické mřížky  $||\mathbf{K}||$  velmi malá, z čehož plyne, že k Ramanově rozptylu může docházet pouze v okolí středu Brillouinovy zóny, tedy  $q = ||\mathbf{q}|| \approx 0$ .

Popišme výchylku atomů  $x$  jako periodickou funkci času  $x(t) = x_0 \cos(\omega(\mathbf{q})t)$ , která je způsobena periodicky se měnícím elektrickým polem  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ . Dosadíme-li rozvoj susceptibility a periodicky měnící se elektrické pole do rovnice (3.4), získáváme rovnici

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \hat{\chi}_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \hat{\chi}_0}{\partial x} (x - x_0) \mathbf{E}_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega(\mathbf{q}))t] + \cos[(\omega_0 - \omega(\mathbf{q}))t] \}, \quad (3.6)$$

kde pozorujeme jak příspěvek elasticky rozptýleného světla v podobě prvního členu rozvoje, tak vliv neelastického rozptylu světla v důsledku změny frekvence  $\omega_0 \pm \omega(\mathbf{q})$ , který je přítomen v druhém členu rozvoje. Tento jednoduchý model nám podává ná- zorný kvalitativní popis procesů, kterými se rozptýl světla řídí (viz obrázek 3.7).



**Obrázek 3.7:** Intenzita rozptýleného světla jako funkce frekvence se středem  $\omega_0$ . Pružný rozptyl zvaný Rayleighův se nachází ve středu grafu a frekvence fotonu se po srážce s atomy mřížky nemění. Nepružné rozptyly jsou méně pravděpodobné než ty pružné a jsou frekvenčně posunuty o frekvenci  $\pm\omega(\mathbf{q})$ . Převzato a upraveno z [17].

Popišme interakci světla a kmitů krystalické mříže z hlediska částicové a kvazičásticové reprezentace. Při dopadu fotonu na povrch pevné látky dochází k jeho interakci s kmity krystalické mříže. S vysokou pravděpodobností<sup>3</sup> je foton elasticky rozptýlen a neinteraguje s vibračními stavy mřížky. Pokud však k interakci dochází, dojde k absorpci fotonu a následně je část jeho energie využita k excitaci fononu o energii  $\hbar\omega(\mathbf{q})$  a foton je emitován s energií  $\hbar(\omega_0 - \omega(\mathbf{q}))$ . V opačném případě dochází k absorpci fotonu a zároveň je anihilován fonon, jehož energie je využita k následné emisi fotonu o energii  $\hbar(\omega_0 + \omega(\mathbf{q}))$ .

<sup>3</sup>Na jeden nepružně rozptýlený foton připadá přibližně  $10^7$  pružně rozptýlených [89].

Elastický rozptyl nazýváme někdy také Rayleighovým rozptylem a frekvenční změny v důsledku neelastického rozptylu nazýváme, stejně jako v případě luminiscence, Stokesovým ( $\omega_0 - \omega(\mathbf{q})$ ), nebo anti-Stokesovým ( $\omega_0 + \omega(\mathbf{q})$ ) posuvem. Nepružný rozptyl světla na vibračních stavech pevných látek či molekul je fyzikálním základem Ramanovy spektroskopie, pomocí níž jsme schopni detekovat vibrační stavy molekul, což vede k jejich chemické analýze [17].

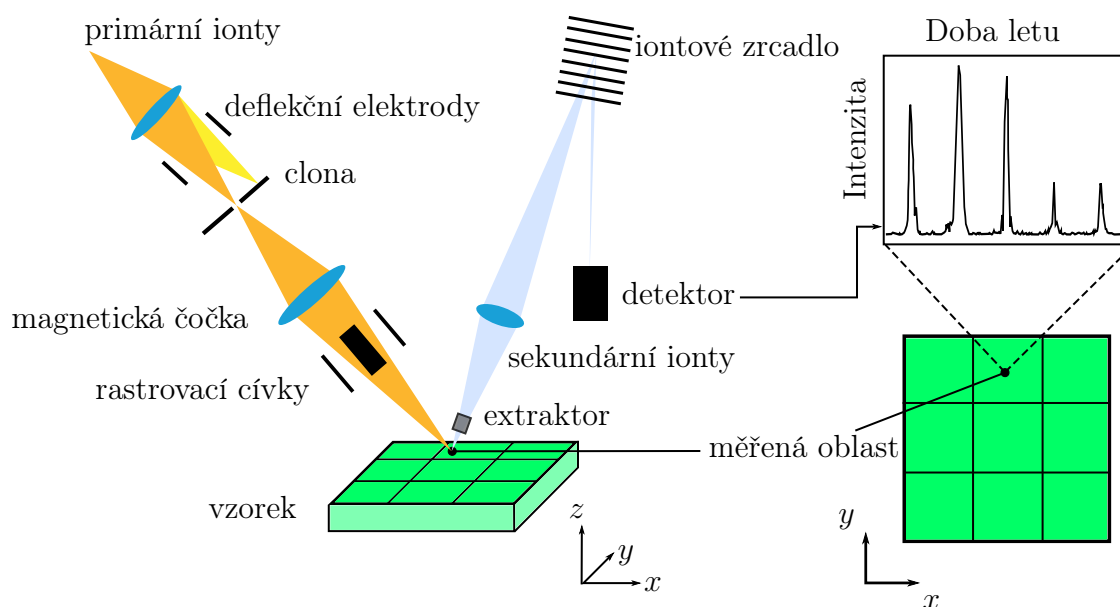
Na obrázku 3.7 vidíme, že anti-Stokesův posuv má nižší intenzitu než Stokesův. Anti-Stokesův posuv je totiž méně pravděpodobný, než Stokesův posuv. To plyne ze skutečnosti, že anti-Stokesův posuv může nastat pouze tehdy, pokud byly atomy popř. molekuly vibračně excitovány ještě před rozptylem fotonu. Z hlediska Boltzmannovy statistiky je však pravděpodobnější, že se atomy a molekuly budou nacházet na nižších energetických hladinách [15, 90].

### 3.2.3 Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů

Pokud je povrch pevné látky bombardován svazkem atomárních iontů nebo iontových klastrů s energií desítek keV, dochází k vyražení sekundárních iontů z vrchních vrstev materiálu.

Sekundární ionty jsou detekovány hmotnostním spektrometrem a na základě poměru jejich hmotnosti vůči jejich náboji je lze analyzovat a chemicky identifikovat. Na tomto principu je založena metoda zvaná hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS z angl. *Secondary Ion Mass Spectrometry*).

V této práci jsou sekundární ionty detekovány a analyzovány hmotnostním spektrometrem, který umožňuje citlivou chemickou analýzu za pomoci měření tzv. doby letu (TOF z anglického *Time Of Flight*), viz obrázek 3.8. Doba letu je měřena od rozptylu primárního iontového svazku na povrchu vzorku po detekci sekundárního iontu v hmotnostním spektrometru a může být poté přepočítána na poměr hmotnosti a náboje [91].



**Obrázek 3.8:** Schéma metody TOF-SIMS. Převzato a upraveno z [92].

Princip metody TOF-SIMS je následující. Primární svazek iontů vlétá z iontového zdroje do optické soustavy, kde je z kontinuálního proudu iontů vytvořen iontový pulz. Magnetickou čočkou je nejprve primární svazek fokusován na aperturu mechanické clony a jeho trajektorie je ovlivněna deflekčními elektrodami. Na deflekční elektrody je přivedeno vysokofrekvenční napětí pro tvorbu krátkých a časově dobře definovaných pulzů.

Pokud má napětí na deflekčních elektrodách nenulovou hodnotu, je iontový svazek vychýlen a dopadá na mechanickou clonu. Primární svazek prochází aperturou mechanické clony tehdy, kdy je na deflekčních elektrodách nulové napětí. V tomto případě prochází pouze určitá část primárního svazku, která následně tvoří iontový pulz.

Iontové pulzy putují dále optickou soustavou a jsou fokusovány na povrch vzorku. Rastrovací cívky zprostředkovávají rastrování iontovým svazkem bod po bodu vzorku. V každém bodě definované pravoúhlé oblasti dojde k vyražení sekundárních iontů, které jsou elektrostaticky přitahovány k extraktoru. Sekundární ionty takto vstupují do analyzační části optické soustavy a putují k iontovému zrcadlu. Iontové zrcadlo fokusuje sekundární ionty na detektor, a také udává totožnou výchozí pozici pro ionty s různými hmotnostmi a náboji.

Díky stanovení totožné výchozí pozice poté můžeme měřit TOF jednotlivých sekundárních iontů. Intenzita signálu je stanovena pro různé doby letu jako počet dopadlých sekundárních iontů vztažený k napětí přivedenému na extraktor.

Převedením TOF na poměr hmotnosti/náboje dochází k chemické identifikaci jednotlivých sekundárních iontů. Rastrováním primárním iontovým svazkem po vzorku lze vytvářet mapy, ve kterých každý pixel obsahuje informaci o hmotnostním spektru sekundárních iontů. Pro specifický prvek tak můžeme vytvořit chemickou mapu znázorňující intenzitu jemu odpovídajícího spektrálního píku v závislosti na prostorovém rozložení. Pomocí iontového odprašování lze zkoumat i hloubkové profily.

Metoda TOF-SIMS je vysoce citlivá a je schopna detekovat až 1 ppb (jednu částici na miliardu jiných). Laterální rozlišení metody TOF-SIMS je až 50 nm. Nevýhoda TOF-SIMS spočívá v nelehkém určování relativních koncentrací jednotlivých prvků. Pokud není změřen referenční vzorek obsahující pouze daný prvek, jehož koncentraci chceme určit, není určení relativní koncentrace v podstatě možné [91, 92, 93].

## 4. Optická charakterizace nanokrystalů perovskitu $\text{CsPbBr}_3$

V předchozí kapitole byly představeny nejdůležitější analytické metody, které byly použity k zobrazování a analýze fotoluminiscenčních vlastností, popřípadě chemického složení nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Tato kapitola je věnována prezentaci získaných výsledků o morfologii, fotoluminiscenci a chemickém složení krystalů  $\text{CsPbBr}_3$  vyrobených dvěma různými způsoby.

### 4.1 Příprava vzorků

Perovskit  $\text{CsPbBr}_3$  je připravován v podobě prášku pomocí procedury prezentované v literatuře [94]. Práškový prekursor  $\text{PbBr}_2$  je rozpuštěn v kyselině bromovodíkové (48 %  $\text{HBr}$  *aq.*), se kterou tvoří roztok světle žluté barvy. Dále je rozpuštěn práškový prekursor  $\text{CsBr}$  ve vodném roztoku. Smícháním roztoků  $\text{PbBr}_2 + \text{HBr}$  a  $\text{CsBr} + \text{H}_2\text{O}$  dojde k vysrážení zářivě oranžové pevné látky, která je následně filtrována sáním [95] a opakovaně omývána etanolem. Výsledná substance je umístěna do vakua, ve kterém dochází k jejímu sušení. Produktem celého procesu je prášek čistého perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Takový prášek je využitelný pro další manipulaci s perovskitem  $\text{CsPbBr}_3$  a lze pomocí něj například vyrábět perovskitové tenké vrstvy [96].

Pro potřeby této práce byla využita peletka perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ , doručena z izraelského Weizmannova institutu věd (WIS), díky spolupráci výzkumných skupin doc. M. Kolíbala z FSI VUT a prof. E. Joseleviche z WIS. Na ÚFI FSI VUT se výrobou perovskitů  $\text{CsPbBr}_3$  zabývá Ing. T. Musálek, který využívá perovskitové peletky při přípravě nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$  metodami epitaxního růstu (napařování) a rozpuštěním perovskitového prášku v roztoku dimetylformamidu, který je nanesen na substrát oboustranně leštěného safíru. Po vypaření dimetylformamidu na safírovém substrátu zůstávají perovskitové krystaly, které krystalizují i za pokojové teploty.

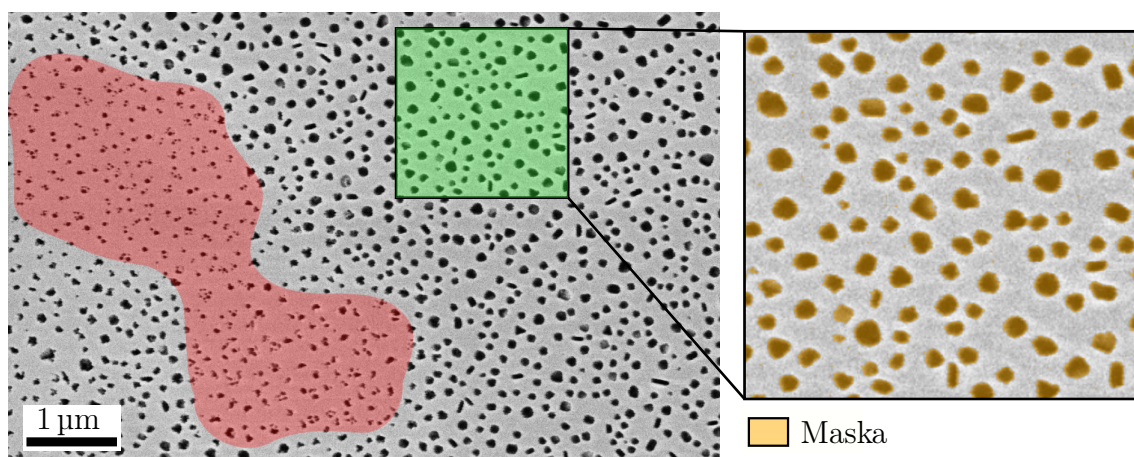
### 4.2 Morfologie nanokrystalů perovskitu $\text{CsPbBr}_3$

Prvotním zájmem studie nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  bylo určení jejich tvaru a velikosti. Společně s doc. M. Kolíbalem jsme provedli měření perovskitových nanokrystalů napařených na safírový substrát v ultra-vysokovakuovém (UHV z angl. *Ultra-high*

*vacuum*) SEM s možností chemické analýzy detekcí Augerových elektronů<sup>1</sup>. Snímek z tohoto měření je zobrazen na obrázku 4.1. Jelikož je Augerova spektroskopie vysoce povrchově citlivá analýza, je nutné vzorek před pozorováním žíhat, aby došlo k odstranění nečistot.

Safírový vzorek s nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  byl žíhán při teplotě  $200^\circ\text{C}$  po dobu 12 hodin. Při vyšší teplotě nebylo možné substrát žíhat, jelikož by došlo k poškození perovskitových krystalů, které mají nízkou teplotu tání [40]. Při této teplotě byl substrát žíhán i během měření.

Na obrázku 4.1 pozorujeme tmavé oblasti odpovídající perovskitovým krystalům a světlé pozadí reprezentující safírový substrát. Vzájemné působení teploty a elektronového svazku začalo během několika sekund poškozovat perovskitové krystaly, u kterých došlo k vážné degradaci (viz červená oblast na obrázku 4.1). Proto také nebylo možné získat obrázek s vyšším rozlišením či provést chemickou analýzu krystalů Augerovou spektroskopií.



**Obrázek 4.1:** Snímek nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  na safírovém substrátu ze SEM Scienta Omicron nanoSAM Lab na CEITEC VUT pořízený doc. M. Kolíballem. Studium vzájemného vlivu teploty a působení elektronového svazku ukázalo, že perovskity se při teplotě  $200^\circ\text{C}$  a ozáření elektrony začínají rozpadat (červená oblast). Zelená oblast byla využita k odhadu celkového pokrytí safírového substrátu.

Z pořízeného snímku krystalů  $\text{CsPbBr}_3$  byla zjištěna jejich velikost, která řádově dosahovala stovek nanometrů. Také bylo určeno, jaké procento povrchu na substrátu nanokrystaly zaujímají (23 %), a to na základě obrazového zpracování reprezentativní oblasti (v obrázku 4.1 zelené okno) v programu Gwyddion [98].

Studium nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$  bylo v počátcích experimentu prováděno i metodou SNOM. U té však také nebylo dosaženo požadovaného rozlišení, a proto je morfologie krystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  studována v této práci metodami AFM a elektronové mikroskopie.

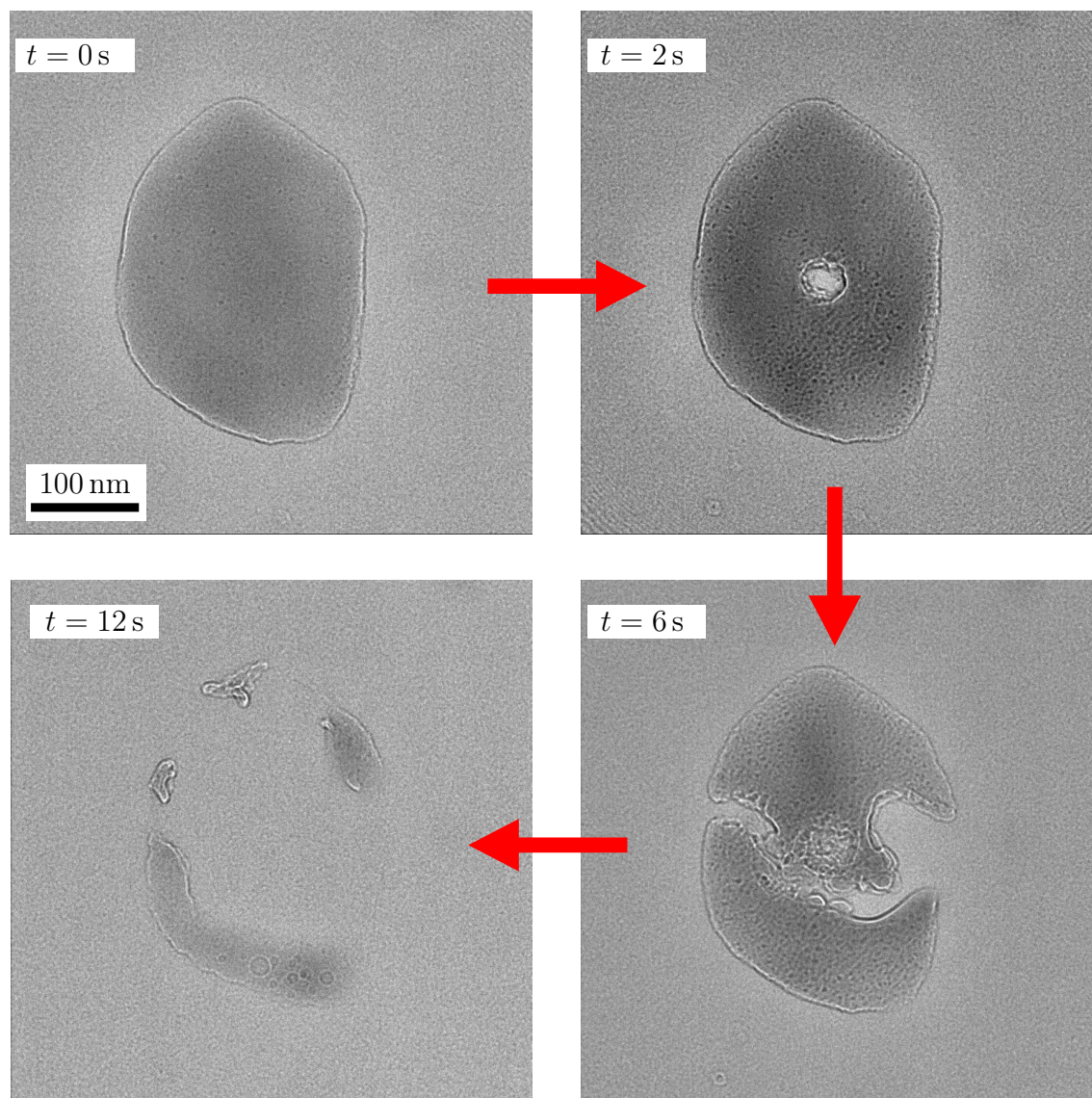
Pro získání informací o struktuře napařených nanokrystalů byla provedena depozice perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  na tenkou membránu  $\text{SiN}$ , což nám umožnilo pozorovat perovskitové krystaly v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM z angl. *Transmission*

<sup>1</sup>Augerův jev je ve fyzice děj, při kterém dochází vlivem vnitřních elektronových přechodů k vyražení elektronu z atomu [97].



*Electron Microscope*). TEM využívá elektronového svazku k prozáření velmi tenkých (desítky nanometrů) vzorků a je schopen zobrazení s vysokým laterálním rozlišením. O transmisní elektronové mikroskopii pojednává například literatura [99].

Snímek perovskitového nanokrystalu (obrázek 4.2) ukazuje, že je krystal  $\text{CsPbBr}_3$  s průměrem okolo dvou set nanometrů pevně ohraničen a nenabývá žádných pravidelných geometrických tvarů.



**Obrázek 4.2:** Snímky nanokrystalu  $\text{CsPbBr}_3$  na TEM SiN membráně pořízené Ing. L. Kachtíkem na transmisním elektronovém mikroskopu FEI Titan Themis 60–300 cubed (TITAN) na CEITEC VUT a vliv elektronového svazku na degradaci krystalů. Postupné působení fokusovaného proudu elektronů na perovskit je znázorněno směrem červených šipek. Snímky byly pořízeny s urychlovacím napětím 300 kV s proudem svazku 65 pA.

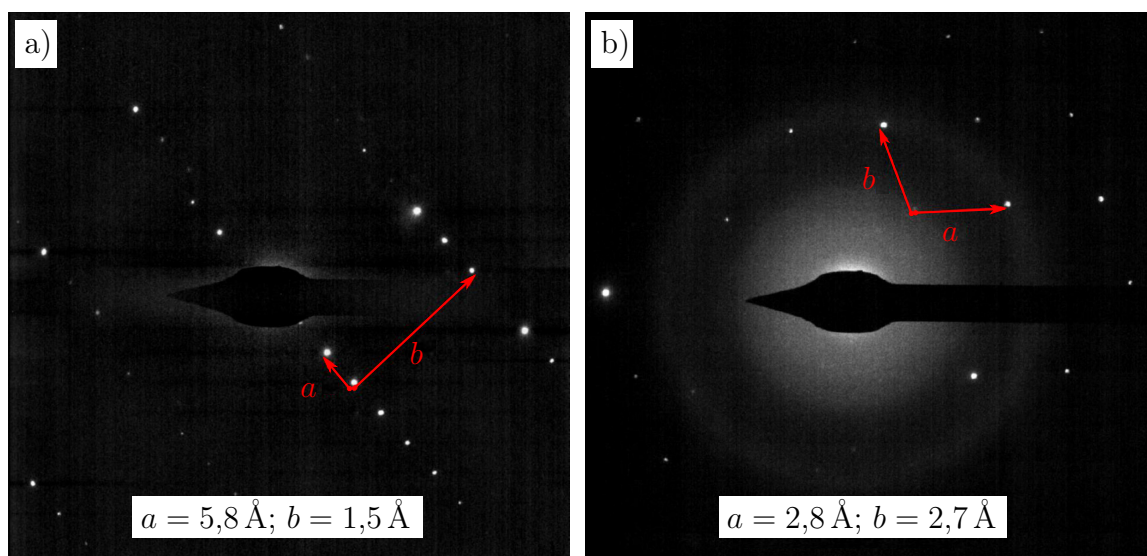
Ve chvíli, kdy jsme se snažili dosáhnout vyššího rozlišení, docházelo k poškození krystalické struktury perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  působením vysokoenergievého elektronového svazku. Při fokusaci elektronů do oblasti menší, než byl krystal sám, se tato oblast začala vypařovat. To je patrné z obrázku 4.2, kde horní levý obrázek ukazuje situaci před

ozáření fokusovaným elektronovým svazkem a jeho postupné působení v čase je znázorněno směrem červených šipek. Takového poškození bylo dosaženo ozařováním svazkem po dobu několika málo sekund. Snímků s vyšším rozlišením a podrobné strukturní analýzy se nám tedy dosáhnout nepodařilo.

Částečné vysvětlení tak silného poškození HOP krystalů podává literatura [100]. Při vysokých energiích dochází vlivem tzv. knock-on damage (poškození nárazem) k nevratnému vychýlení atomů ze svých poloh.

Při nižších energiích dochází k radiolýze, tedy k narušení chemických vazeb vlivem záření, která u HOP způsobuje dokonce významnější poškození, než elektrony s vysokou energií. V důsledku radiolýzy totiž dochází u HOP především ke ztrátě halogenových aniontů, což má negativní účinky na stabilitu iontových vazeb uvnitř krystalu. Proto jsme také volili vyšší urychlovací napětí při zobrazování perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  v našem experimentu. Zobrazování těchto krystalů je však dodnes velmi náročnou disciplínou.

Abychom ověřili, že jsou zkoumané perovskity  $\text{CsPbBr}_3$  krystalického původu, pozorovali jsme je v difrakčním modu. Ten využívá pouze zlomku proudu svazku, a proto při jeho použití nedošlo k okamžité destrukci krystalické struktury. Difrakční obrazce perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  pozorované v TEM jsou ukázány na obrázku 4.3.



**Obrázek 4.3:** Difrakční obrazce dvou různých perovskitových krystalů na TEM SiN membráně pořízené Ing. L. Kachtíkem na TEM FEI TITAN na CEITEC VUT.

Tyto dva vzorové difrakční obrazce nám poskytují informaci o tom, že napařený perovskit  $\text{CsPbBr}_3$  má krystalickou strukturu. Hodnoty mřížkových parametrů na obrázcích 4.3a, b se poměrně dobře shodují s mřížkovými parametry ze studie [101]. Vzdálenosti  $a = 2,8 \text{ Å} \cong b = 2,7 \text{ Å}$  by mohly odpovídat vzdálenosti atomů Cs a Br. Mřížkový parametr  $a = 5,8 \text{ Å}$  pak pravděpodobně odpovídá vzdálenosti mezi atomy Cs. Jelikož se jedná o 3D difrakci, bylo by pro určení pozorovaných krystalových rovin nutné provést simulace difrakčních obrazců perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ .

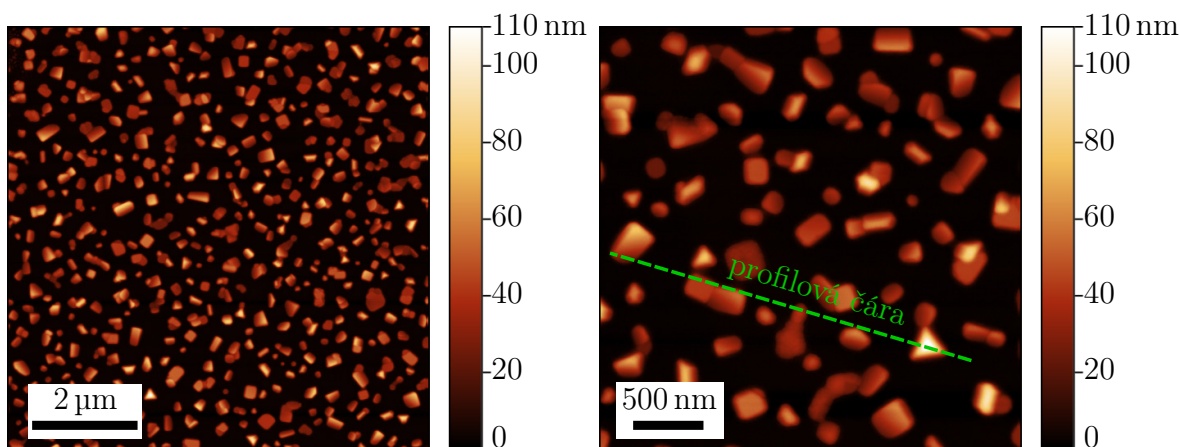
Závěrem této sekce je nutno dodat, že pro zobrazování nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  v TEM je potřeba často také nízkých teplot, kterých je využito, aby se minimalizovalo poškození chemických vazeb uvnitř perovskitových nanokrystalů.



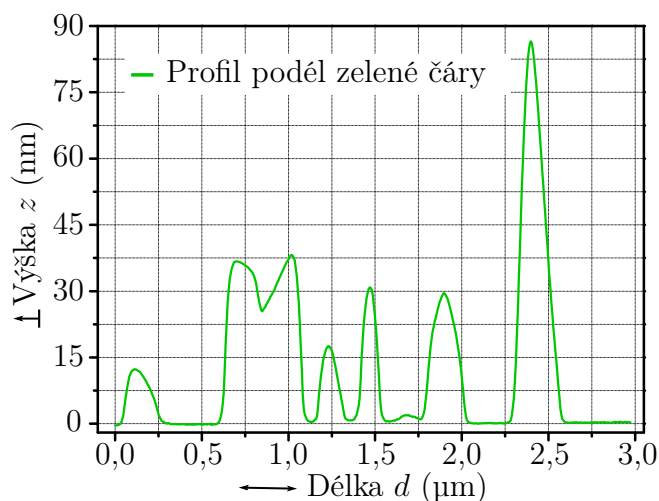
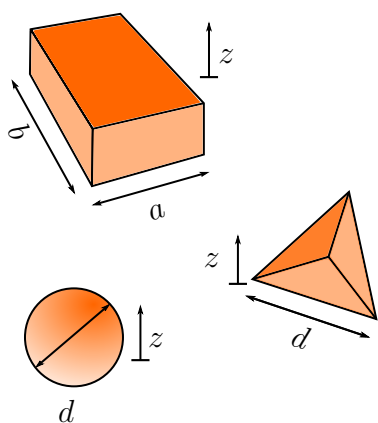
### 4.2.1 Morfologie krystalů z epitaxního růstu

První krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ , kterými jsme se zabývali, byly krystaly vytvořené napařováním na safírové substráty. Na obrázku 4.4 se nachází dva reprezentativní snímky krystalů  $\text{CsPbBr}_3$  z AFM. Na prvním obrázku (vlevo nahoře) pozorujeme topografii nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$  v oblasti  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  a na druhém obrázku (vpravo nahoře) je zobrazena topografie v oblasti  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ .

Z druhého snímku je podél zelené čárkované linie vykreslen do grafu pod obrázkem výškový profil krystalů. Z tohoto profilu můžeme vidět, že výška nanokrystalů  $z$  se pohybuje řádově v desítkách nanometrů. Horizontální rozměry nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$  se pohybují řádově od 100 nm do 300 nm.



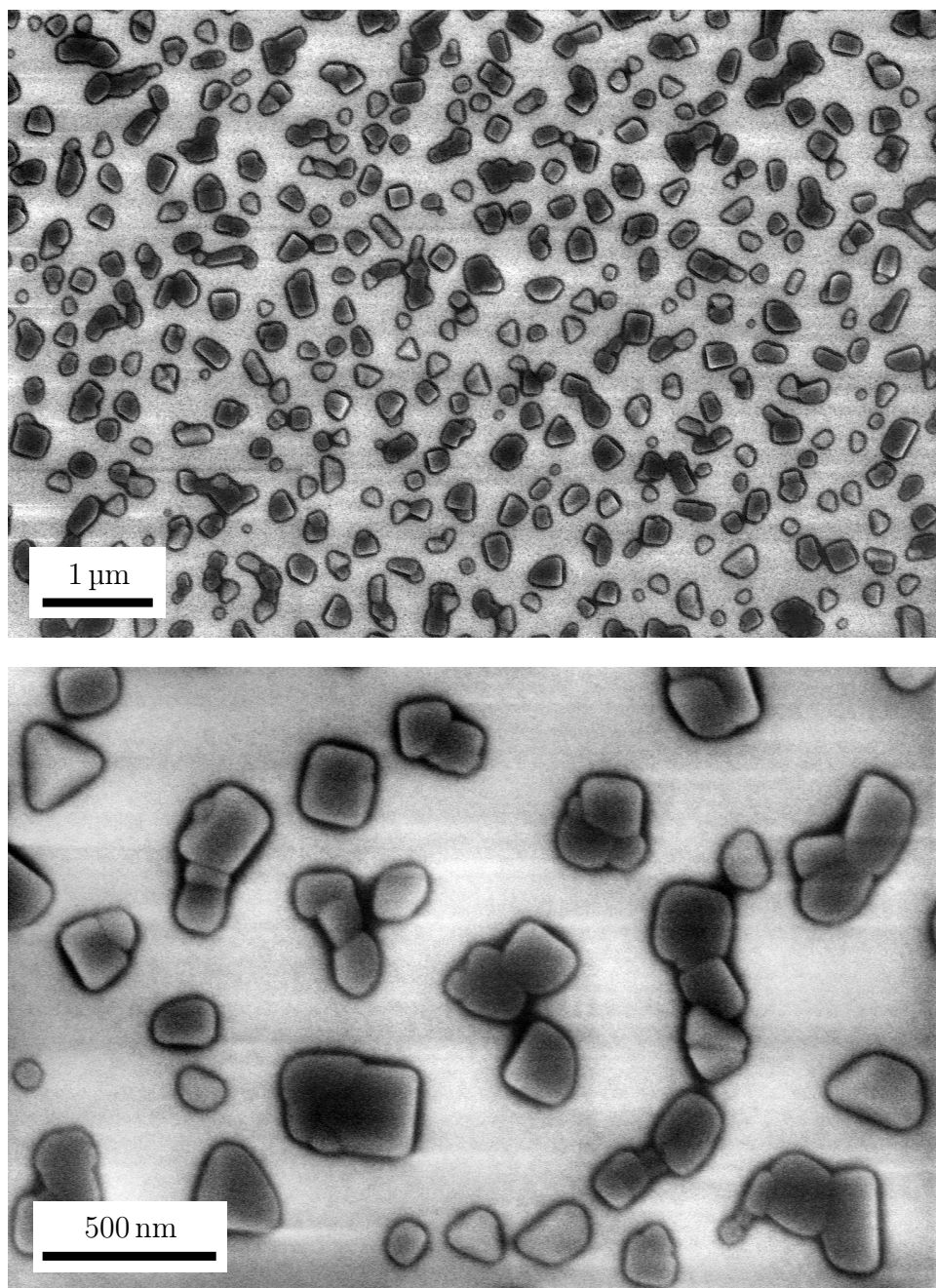
Typické geometrie krystalů:



**Obrázek 4.4:** Dva snímky topografie nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  z AFM Bruker Dimension Icon na CEITEC VUT společně s grafem výškového profilu a typickými geometrickými tvary perovskitových krystalů.

Z topografie vzorku usuzujeme, že na substrátu se opakují s nejvyšší četností tři základní geometrické tvary krystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ : zaoblený kvádr, jehlan a kulový vrchlík. Pro menší krystaly s průměrem do  $d \approx 100$  nm se vyskytují spíše kulové a jehlanové krystalky. Pro větší krystaly poté převládají pravoúhlé tvary, které rozměrově dosahují  $100 \text{ nm} < a < b < 300 \text{ nm}$ , nebo kombinace předešlých tří krystalových typů.

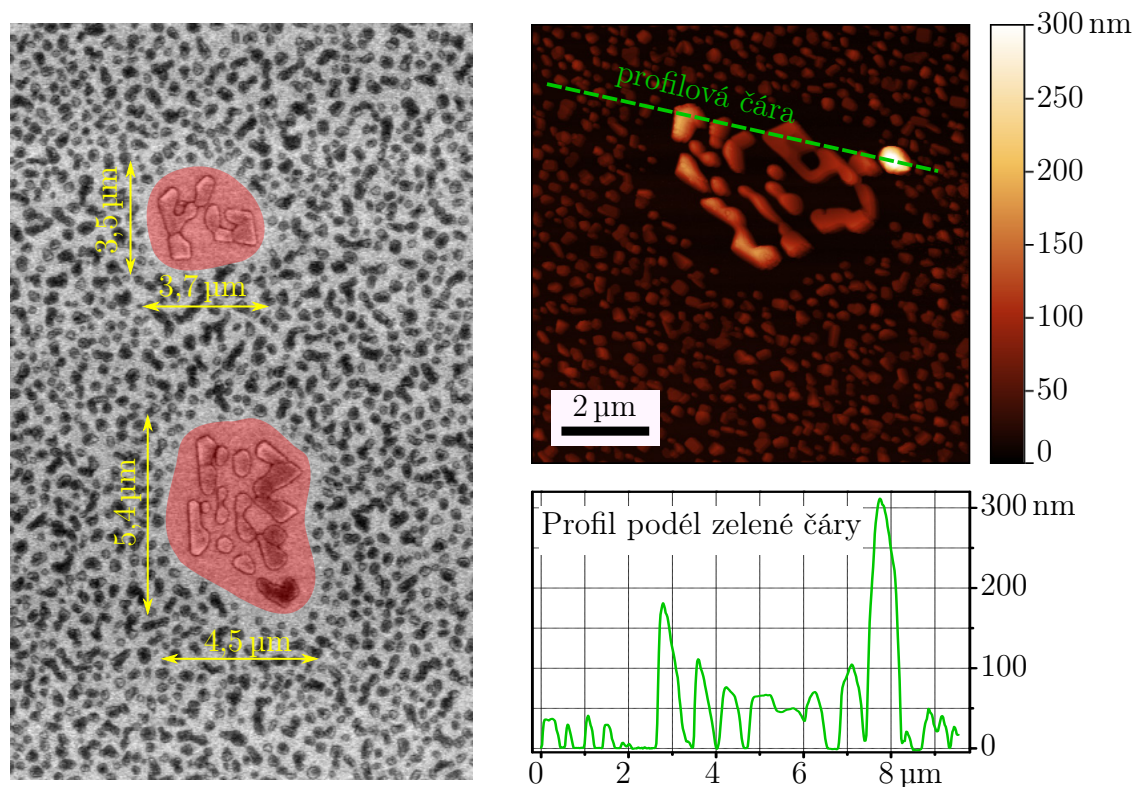
Nanokrystaly též můžeme pozorovat na snímcích ze SEM (viz obrázek 4.5), které potvrzují měření metodou AFM. Na obrázku 4.5 se znovu vyskytují tři typické geometrické tvary perovskitových krystalů, avšak také pozorujeme, že větší krystaly se začínají shlukovat a tvořit větší celky. Takové celky mohou tvořit až několik mikrometrů velké osamocené ostrůvky, jak je tomu patrné na obrázku 4.6.



**Obrázek 4.5:** Snímky perovskitových nanokrystalů na nevodivém safírovém substrátu z SEM FEI Verios 460L na CEITEC VUT. Obrázky byly pořízeny v imerzním snímacím modu s urychlovacím napětí 5 kV, proudem svazku 50 pA a detektorem sekundárních elektronů.



Perovskitové „ostrůvky“ jsou na snímku z elektronového mikroskopu podbarveny červenou barvou a jedná se o pevně ohraničené oblasti. Ostrůvky jsou tvořeny většími krystaly a jak je vidět z topografie a výškového profilu na obrázku 4.6, krystaly jsou také několikanásobně vyšší. Takové krystalové shluky se na vzorcích s napařenými perovskity  $\text{CsPbBr}_3$  vyskytují zcela běžně.



**Obrázek 4.6:** Snímek perovskitových ostrůvků (vlevo) označených červeným podbarvením ze SEM FEI Verios 460L a topografie perovskitového celku (vpravo) z AFM Bruker Dimension Icon na CEITEC VUT. Podél zelené čárkované linie je vykreslen výškový profil větších perovskitových krystalů. Perovskitové krystaly z ostrůvku jsou několikrát vyšší, než osamocené nanokrystaly.

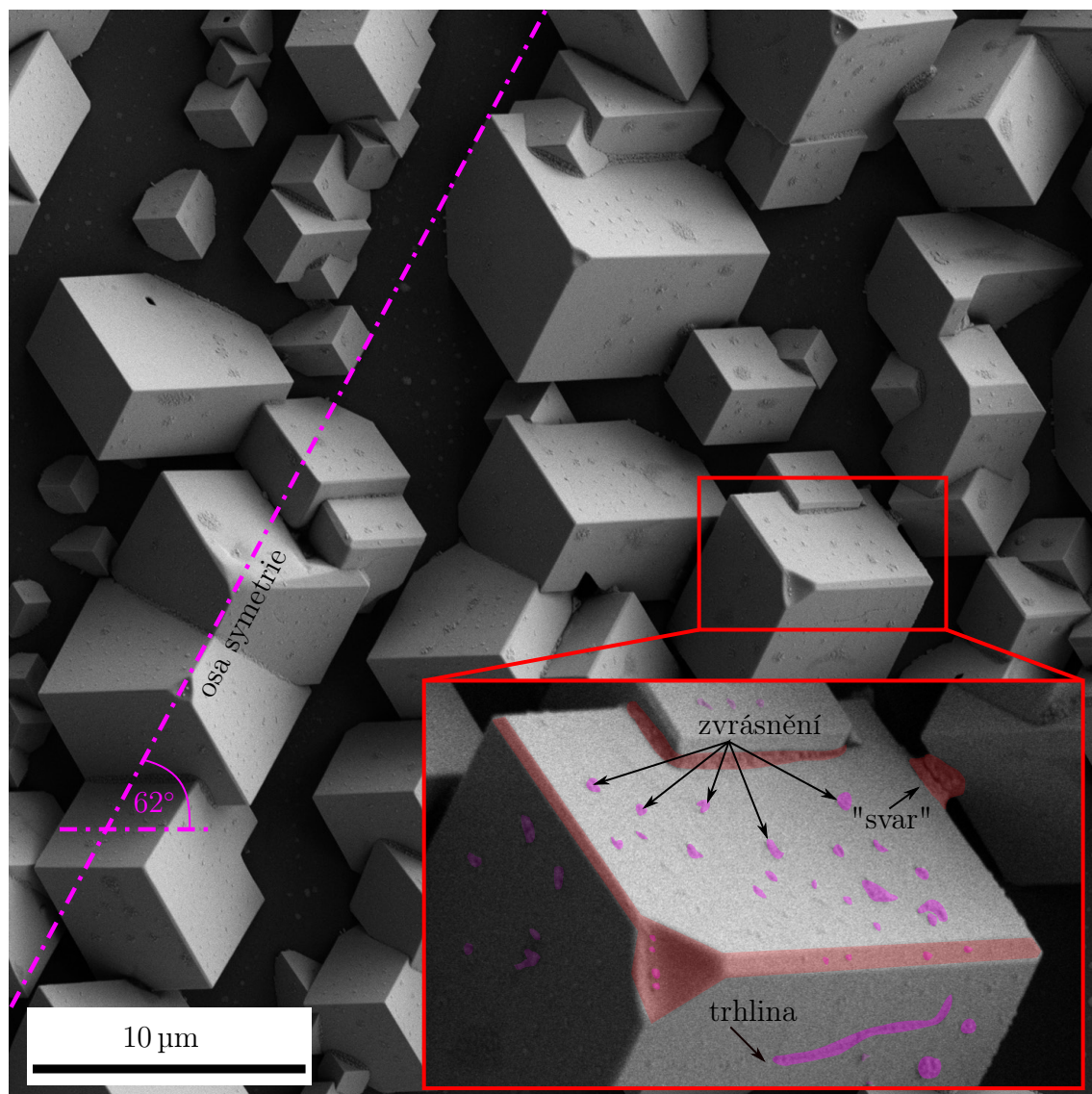
#### 4.2.2 Morfologie krystalů z roztoku

Krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  připravované rozpuštěním v roztoku jsou oproti napařeným krystalům více variabilní. Jedná se o krystaly krystalizující v různých formách, odlišujících se velikostí i tvarem.

V případě největších krystalů, jejichž rozměry dosahují jednotek až desítek mikrometrů (viz obrázek 4.7), se jedná o pravoúhlé útvary s geometrií kváдру. Krystalizace těchto útvarů probíhá viditelně podél určité osy symetrie. Ta je na obrázku 4.7 reprezentována fialovou čerchovanou čarou. Tato osa vznikla protažením hran jednotlivých krystalů a se spodní hranou obrazu svírá úhel  $62^\circ$ .

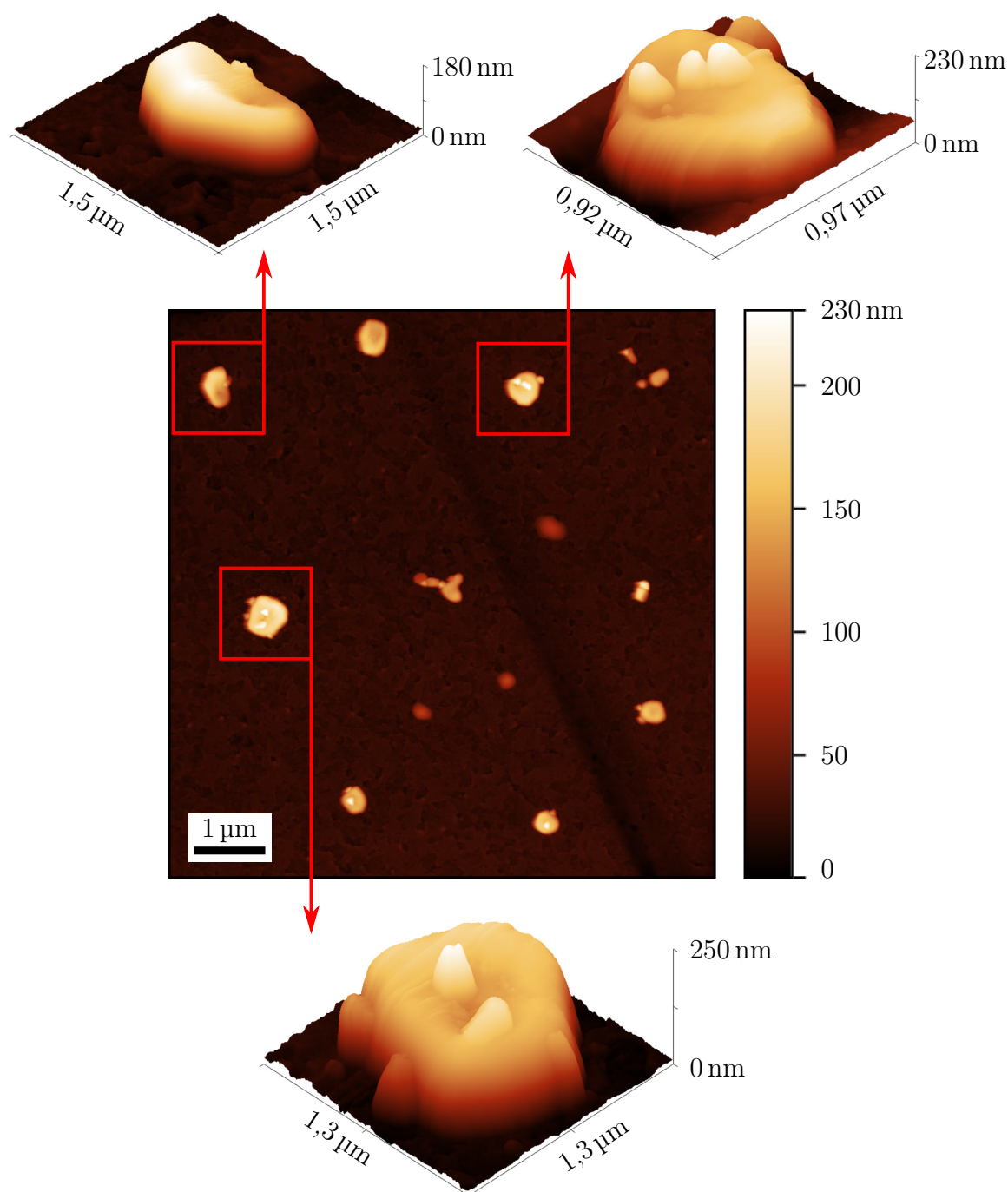
Snímky krystalů  $\text{CsPbBr}_3$  ze SEM ukázaly průměrnou velikost krystalů z roztoku  $5 \mu\text{m}$ . Bližší pohled na stěny krystalů je zobrazen na obrázku 4.7, uzavřený v červeném obdélníku. Můžeme zde pozorovat různá zvrásnění nacházející se na povrchu krystalů, která jsou stejně jako trhliny či díry v detailním pohledu podbarveny fialovou barvou.

Bylo zjištěno, že povrch krystalů není dokonale hladký. Navíc jsou hrany krystalů v některých případech zkosené či zaoblené a chybí jim rohy. Mezi některými krystaly existuje amorfně vypadající vrstva, která působí, jako by byly krystaly k sobě svařeny. Všechny tyto abnormality jsou v detailním pohledu podbarveny červenou barvou.



**Obrázek 4.7:** Snímek ze SEM krystalků perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  vyhotovený Ing. Mgr. T. Šamořílem, Ph.D. Zorné pole činí 40 μm a snímek byl pořízen při urychlovacím napětí 2 kV detektorem SE. Krystaly rostou podél osy symetrie (fialová čerchovaná čára), jež svírá s rovinou snímku úhel 62°. V detailním zobrazení (oblast uzavřená v červeném obdélníku) můžeme pozorovat, jaké abnormality se nachází ve struktuře krystalu. Červeně označené jsou zkosené či zaoblené hrany, krystaly jsou občas mezi sebou propojeny amorfně vypadajícími spoji. Fialově jsou označeny zvrásnění vyskytující se na povrchu krystalů a také trhliny nebo díry uvnitř perovskitových kostek.

Mimo velké krystaly bylo prokázáno, že na substrátu krystalizují nanokrystaly s rozměry několika stovek nanometrů (obrázek 4.8). Takové nanokrystaly jsou však neurčitého tvaru a dosahují výšky okolo 200 nm. Na obrázku 4.8 můžeme vidět v detailu i jejich 3D zobrazení, které nám podává kompletní informaci o jejich tvaru a velikosti. Na povrchu a na bocích těchto krystalů můžeme pozorovat samostatné menší krystalky.



**Obrázek 4.8:** Topografie a detailní 3D zobrazení perovskitových nanokrystalů měřených přístrojem AFM Bruker Dimension Icon na CEITEC VUT. Snímky s prostorovým zobrazením náleží krystalům označeným červenými šipkami a červenými čtverci, které vyznačují pole, ze kterého byl měřen detailní snímek.

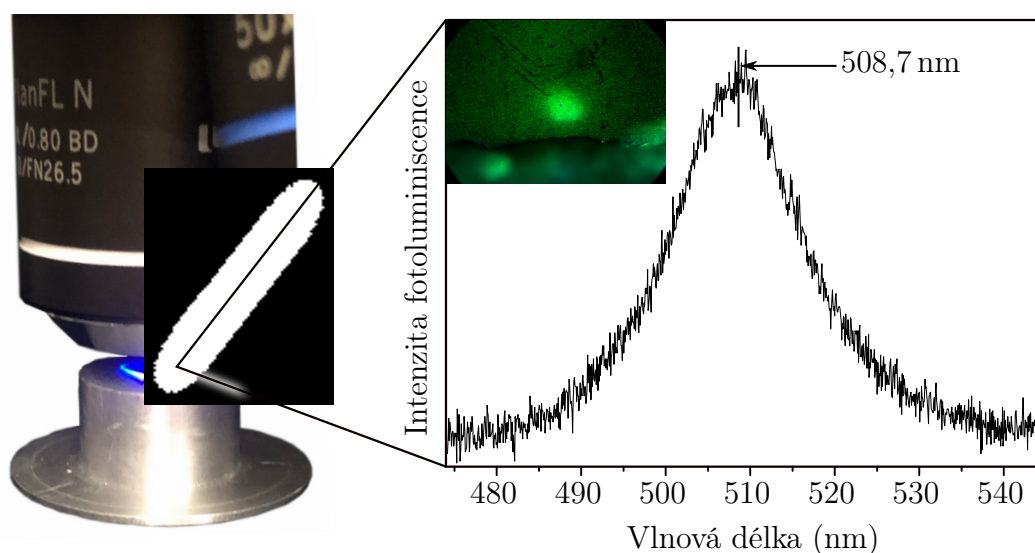


### 4.3 Luminiscenční vlastnosti nanokrystalů perovskitu $\text{CsPbBr}_3$

Nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  jsou z hlediska fotoluminiscenčních vlastností velmi pozoruhodným pokročilým nanomateriálem. Lze u nich excitovat jak Stokesovu, tak anti-Stokesovu fotoluminiscenci. Chceme-li vybudit Stokesovu větev fotoluminiscence, použijeme záření s kratší vlnovou délkou, než na jaké je vyzářena fotoluminiscence nanokrystalů. V případě anti-Stokesovy fotoluminiscence je nutno použít záření s delší vlnovou délkou, než na které je vyzářena fotoluminiscence perovskitů.

Na obrázku 4.9 je ukázána fotografie objektivu optického mikroskopu společně se safírovým vzorkem, na jehož povrchu jsou napařeny perovskitové nanokrystaly. Safírový vzorek leží na hliníkovém podstavci a je osvětlen modrým světlem, které pochází z halogenové lampy. V optické sestavě je použita zrcadlová jednotka U-FBVW od firmy Olympus, která obsahuje excitační filtr s propustností na vlnových délkách (400–440) nm a dichroické zrcátko propouštějící záření s vlnovou délkou větší než 455 nm.

Krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  na safírovém vzorku jsou osvětleny světlem z halogenové lampy s vlnovou délkou (400–440) nm, ale do okuláru mikroskopu (popř. do spektrometru) vstupuje pouze záření s vlnovou délkou  $>455$  nm. Jsme tak schopni pozorovat Stokesovu fotoluminiscenci perovskitových nanokrystalů, která s maximální intenzitou vyzařuje na vlnové délce 508,7 nm. Na obrázku 4.9 tedy vidíme zeleně svítící krystalky a jim odpovídající fotoluminiscenční spektrum.



**Obrázek 4.9:** Fotografie optického mikroskopu, ve kterém je modrým světlem (400–440) nm osvětlen safírový substrát s nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  na jeho povrchu. Perovskitové nanokrystaly září v důsledku Stokesovy fotoluminiscence zelenou barvou s maximem na vlnové délce 508,7 nm.

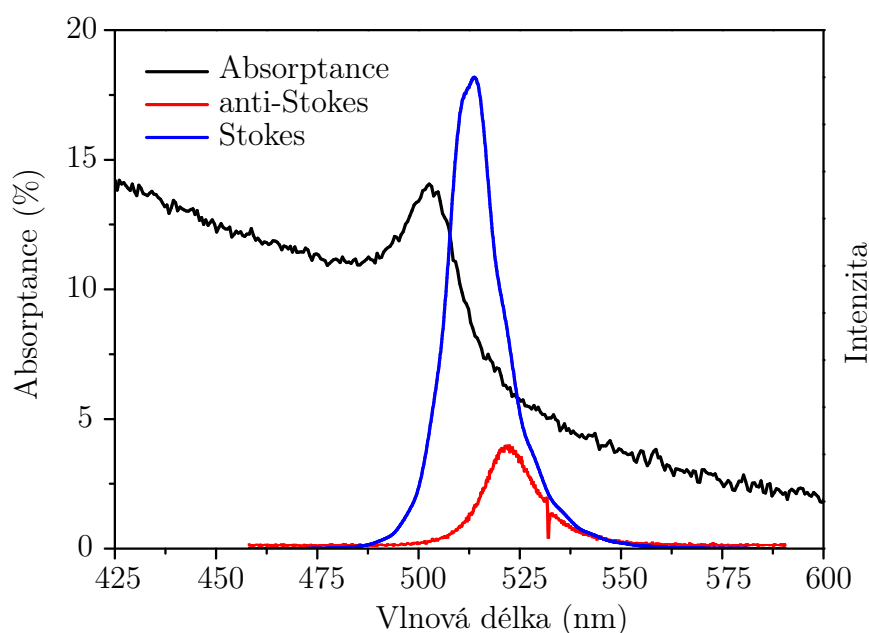
V následující části jsou demonstrovány fotoluminiscenční měření Stokesovy a anti-Stokesovy fotoluminiscence v závislosti na způsobu přípravy nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ .

### 4.3.1 Luminiscence krystalů z epitaxního růstu

Napařené nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  vykazují vysoce intenzivní Stokesovu i anti-Stokesovu fotoluminiscenci. Oba typy fotoluminiscence emitují zelené světlo na vlnových délkách v rozmezí 490 nm až 550 nm, což odpovídá jim příslušným energiím 2,53 eV až 2,25 eV.

Stokesova větev byla v této práci buzena ultrafialovým laserem s vlnovou délkou 355 nm (popřípadě halogenovou lampou 400 nm–440 nm) a anti-Stokesova zeleným laserem s vlnovou délkou 532 nm. Zkoumat lze také veličinu zvanou absorptance. Ta udává, kolik procent světla bylo pohlceno daným materiálem a je funkcí vlnové délky [56].

Reprezentativní fotoluminiscenční spektra společně s absorptancí perovskitových nanokrystalů jsou znázorněna v grafu na obrázku 4.10. Zde vidíme, že Stokesova fotoluminiscence je intenzivnější než anti-Stokesova. To odpovídá i fyzikální představě o tom, že proces anti-Stokesovy fotoluminiscence je mnohem méně pravděpodobný, než proces Stokesovy fotoluminiscence. Z tohoto důvodu není příliš mnoho materiálů, u kterých by se dala účinně anti-Stokesova fotoluminiscence pozorovat. Anti-Stokesova fotoluminiscence nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  je pozoruhodným jevem a v této práci ji upřednostňujeme před fotoluminiscencí Stokesovou.



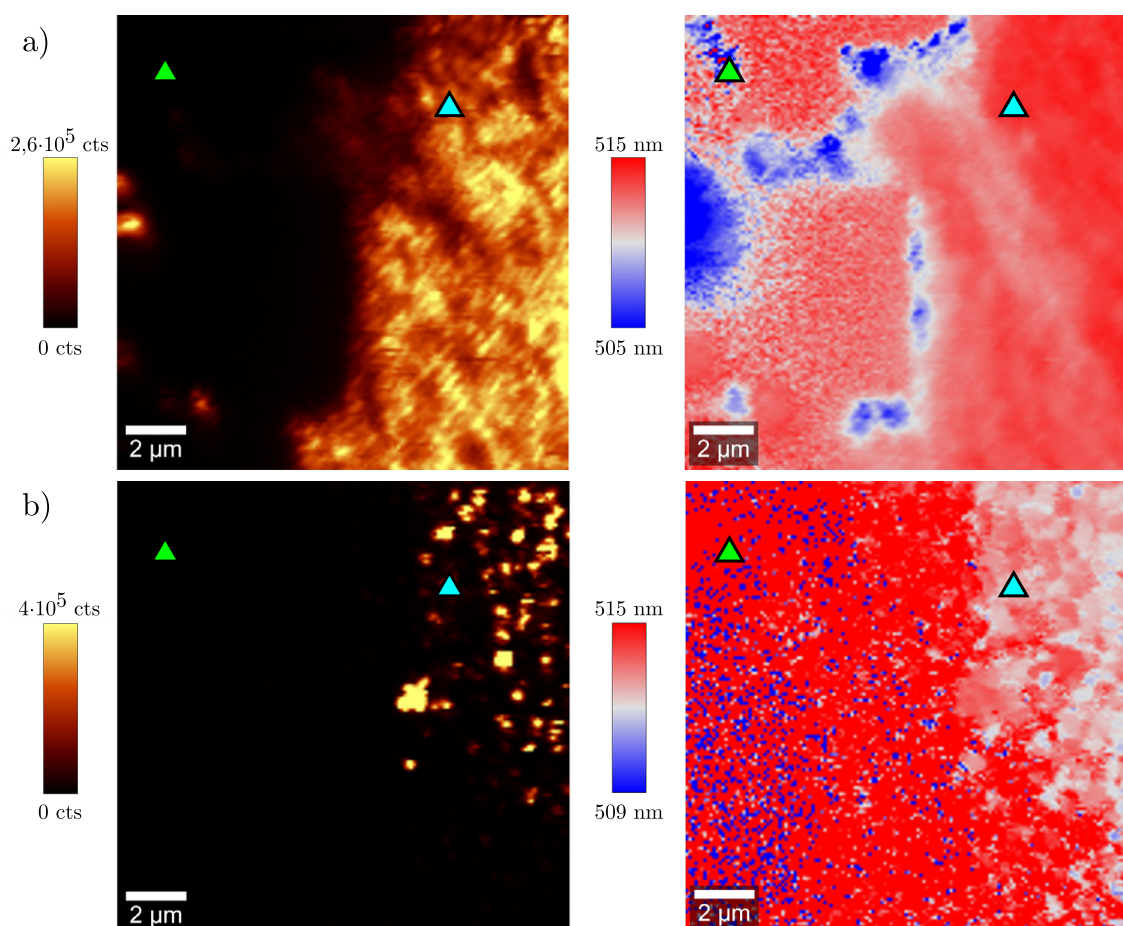
**Obrázek 4.10:** Absorptance, Stokesova a anti-Stokesova fotoluminiscence napařených nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Zpravidla je anti-Stokesova fotoluminiscence mnohem méně intenzivní než Stokesova, jelikož je z fyzikálního hlediska méně pravděpodobná. Maximum absorptance se nachází na vlnové délce 502 nm.

Z hlediska optické charakterizace je důležité i rozlišení, jaké nám daná metoda poskytuje. U fotoluminiscenčního mapování narážíme na přirozenou bariéru způsobenou difrakčním limitem konfokální mikroskopie. Výsledné rozlišení fotoluminiscenční mapy určuje také efektivní stopa laserového svazku, tedy nejmenší kruhová oblast, ve které je fotoluminiscence efektivně buzena. Tuto oblast se snažíme minimalizovat, abychom získali fotoluminiscenční mapy s nejlepším možným laterálním rozlišením.

Průměr stopy laserového svazku, dopadajícího na povrch vzorku, můžeme ovlivnit dvěma faktory. Prvním faktorem je použití objektivu mikroskopu s velkou hodnotou zvětšení ( $100\times$ ). Dále můžeme přímo ovlivňovat výkon laseru, což má pozitivní vliv na průměr oblasti osvitu, přicházíme tak ovšem o intenzitu fotoluminiscenčního signálu, a je tedy nutno využít delších integračních časů.

Na konfokálním mikroskopu Raman Witec Alpha 300R máme k dispozici buď ultrafialový (355 nm) nebo zelený laser (532 nm). U ultrafialového laseru nelze ovlivňovat jeho výkon ( $\sim 4$  mW) a jsme tak limitováni efektivním průměrem stopy svazku, kterou určuje objektiv mikroskopu. U zeleného laseru však lze účinně budit anti-Stokesovu fotoluminiscenci i při výkonech laseru několik málo setin miliwattů a integračních časech desetin sekundy.

U anti-Stokesovy fotoluminiscence můžeme budit pouze malou oblast a získáváme tak fotoluminiscenční mapu s vyšším laterálním rozlišením, než u Stokesovy fotoluminiscence. Porovnejme dvě fotoluminiscenční mapy na obrázku 4.11, které jsou snímány z identického místa a liší se pouze tím, že na obrázku 4.11a pozorujeme Stokesovu fotoluminiscenci a na obrázku 4.11b anti-Stokesovu fotoluminiscenci.

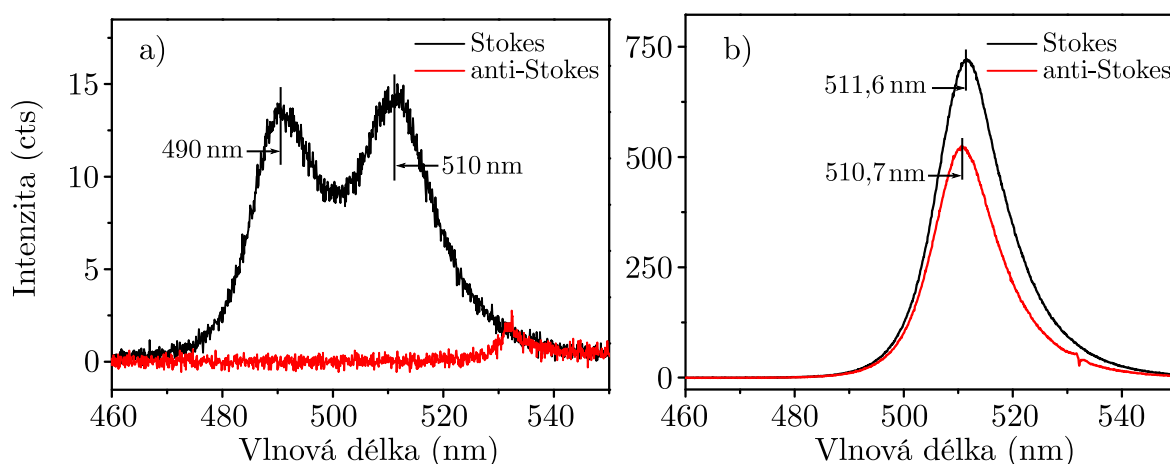


**Obrázek 4.11:** Fotoluminiscenční mapy totožného místa s aplikovaným sumačním (vlevo) a pozičním filtrem (vpravo) pro a) Stokesovu a b) anti-Stokesovu fotoluminiscenci napařených nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Rozlišení fotoluminiscenčních map je  $150 \times 150$  pixelů a hodnota integračního času 0,05 s. Jednotka cts (z angl. *counts*) udává akumulovaný počet detekovaných fotonů.



Využití anti-Stokesovy fotoluminiscence nenabízí pouze fotoluminiscenční mapy s vyšším laterálním rozlišením, ale umožňuje zkoumat naprosto odlišné optické přechody, než Stokesova fotoluminiscence. Jsou-li porovnány fotoluminiscenční mapy se sumačním filtrem na obrázku 4.11a, b, nabízí se hypotéza, že ne všechny krystaly jsou schopny vykazovat intenzivní anti-Stokesovu fotoluminiscenci. Tato hypotéza se zakládá na tom, že některé krystaly, které jsou schopny emitovat světlo v důsledku Stokesovy fotoluminiscence, nejsou pozorovány při excitaci zeleným světlem a nevykazují tak fotoluminiscenci anti-Stokesovu.

Velmi zajímavý je bod označený ve fotoluminiscenčních mapách na obrázku 4.11 zeleným trojúhelníkem, z něhož jsme získali fotoluminiscenční spektra vykreslená na obrázku 4.12a. Zde se totiž objevují při vybuzení Stokesovy fotoluminiscence dva fotoluminiscenční píky s těžišti na vlnových délkách 490 nm a 510 nm, avšak anti-Stokesova fotoluminiscence není pozorována. Pro porovnání s klasickými fotoluminiscenčními spektry na tomto vzorku jsou spektra vykreslena z bodu označeného azurovým trojúhelníkem na obrázku 4.12b, kde pozorujeme intenzivní Stokesovu fotoluminiscenci na vlnové délce 511,6 nm a anti-Stokesovu fotoluminiscenci na vlnové délce 510,7 nm.



**Obrázek 4.12:** Stokesova a anti-Stokesova fotoluminiscence z bodů označenými a) zeleným a b) azurovým trojúhelníkem na obrázku 4.11.

Jedno z možných vysvětlení fenoménu dvou fotoluminiscenčních píků na obrázku 4.12a pracuje s výskytem dvou různých chemických fází perovskitových krystalů, které se liší stechiometrií. Mluvíme zde o námi pozorovaném perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  a dále  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Fotoluminiscenční spektra obou chemických fází byla zkoumána v literatuře [102], kde je deklarováno, že fotoluminiscenční spektrum perovskitu  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  leží na nižší vlnové délce než fotoluminiscenční spektrum perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . V našem případě byla spektra od sebe vzdálena 20 nm (100 meV). Navíc zdvojený fotoluminiscenční pík (obrázek 4.12a) dosahuje zanedbatelné intenzity vůči klasické fotoluminiscenci (obrázek 4.12b). Tato hypotéza je také podpořena výsledky získanými z chemické analýzy, které jsou podrobně popsány v sekci 4.4.

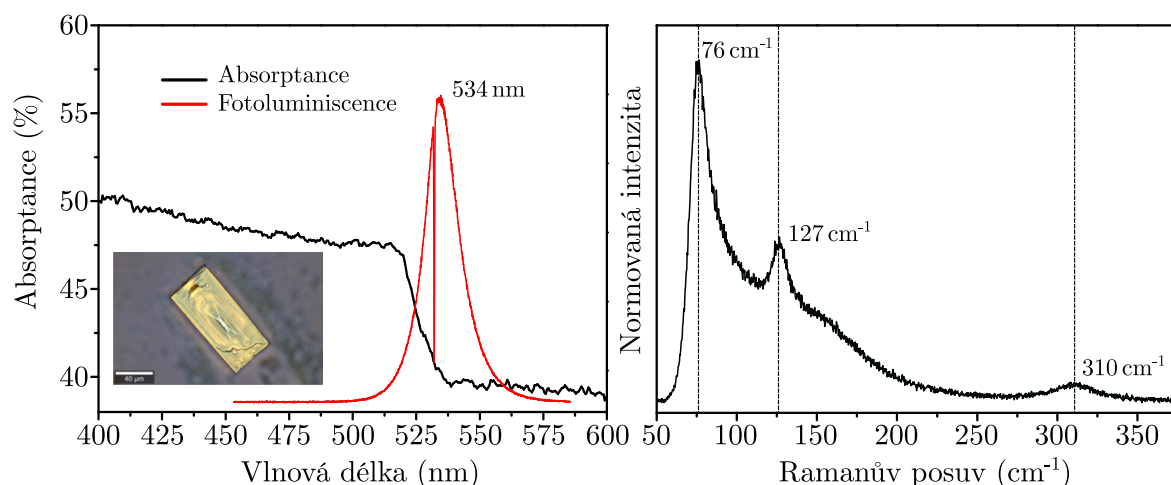
V rámci studie optických vlastností perovskitových nanokrystalů bylo získáno několik fotoluminiscenčních map a odpovídajících fotoluminiscenčních spekter. Na základě těchto map jsme byli schopni analyzovat několik fyzikálních jevů, které se v rámci

anti-Stokesovy fotoluminiscence perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  vyskytují. K jejich vysvětlení je však nutno vzít v úvahu jak morfologii, tak chemické složení perovskitových nanokrystalů. Tyto jevy jsou vysvětleny v kapitole 5 společně s pseudo-korelativním přístupem k měření fotoluminiscenčních map a topografie společně s chemickým složením.

### 4.3.2 Luminiscence krystalů z roztoku

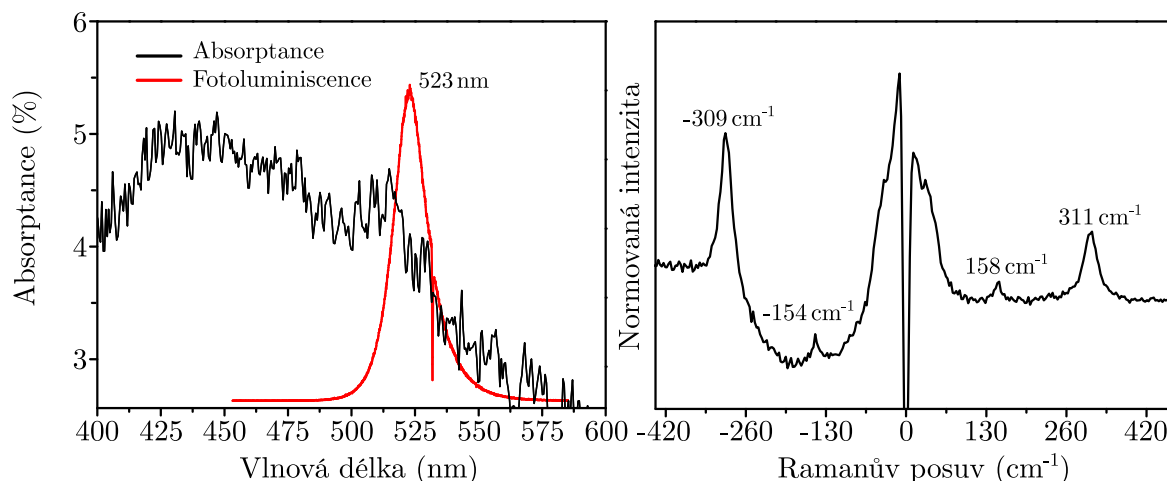
Perovskitové nanokrystaly vyráběné rozpuštěním prekursoru  $\text{CsPbBr}_3$  v roztoku dimethylformamidu krystalizují jak ve formě makroskopických krystalů s rozměry několika jednotek či desítek mikrometrů (obrázek 4.7), tak ve formě malých krystalů s rozměry stovek nanometrů (obrázek 4.8). Budeme-li zkoumat optickou odezvu těchto krystalů, získáme spektra podobná těm na obrázcích 4.13 a 4.14.

Pro velké krystaly s rozměry několika mikrometrů, jejichž fotoluminiscenční spektrum společně s absorptancí je na obrázku 4.13, pozorujeme maximum absorptance na hodnotě 510 nm. Absorptance je tak posunuta oproti napařeným nanokrystalům. Co se týče fotoluminiscence, její maximum pozorujeme na hodnotě 534 nm, což znamená, že i v případě excitace zeleným laserem s vlnovou délkou 532 nm, se jedná o Stokesovu fotoluminiscenci. Absorptance zde dosahuje hodnot až 50 %. Společně s fotoluminiscencí a absorptancí můžeme pozorovat na obrázku 4.13 také ramanovské spektrum perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  měřené z makroskopické částice a excitované červeným laserem s vlnovou délkou 633 nm, které je v souladu se studií [102].



**Obrázek 4.13:** Reprezentativní fotoluminiscenční spektrum a absorptance makroskopických krystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Obrázek makroskopického perovskitového krystalu je vložen uvnitř grafu s podélným rozměrem 80  $\mu\text{m}$ . Dále zde pozorujeme ramanovské spektrum s aktivními fononovými módy na hodnotách 76, 127 a 310  $\text{cm}^{-1}$ .

Naproti tomu perovskitové nanokrystaly vykazují při osvětlení zeleným laserem intenzivní anti-Stokesovu fotoluminiscenci na vlnové délce 523 nm. Fotoluminiscenční a ramanovské spektrum společně s absorptancí perovskitových nanokrystalů je zobrazeno na obrázku 4.14. Jejich absorptance nepřesahuje hodnotu 5 % a je značně zašuměná. To je mimo jiné důsledkem malého pokrytí povrchu těmito krystaly, které mezi sebou mají až několik mikrometrů široké mezery.



**Obrázek 4.14:** Reprezentativní fotoluminiscenční spektrum, absorptance a ramanovské spektrum nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Ramanovsky aktivní módy u nanokrystalů jsou umístěny na hodnotách 158 a  $311\text{ cm}^{-1}$  ve Stokesově větvi spektra, přičemž v anti-Stokesově větvi se jedná o módy s pozicí na  $-154$  a  $-309\text{ cm}^{-1}$ . Zde jsou však ramanovské píky ovlivněny fotoluminiscenčním pozadím a nelze tedy rigorózně interpretovat jejich intenzitu.

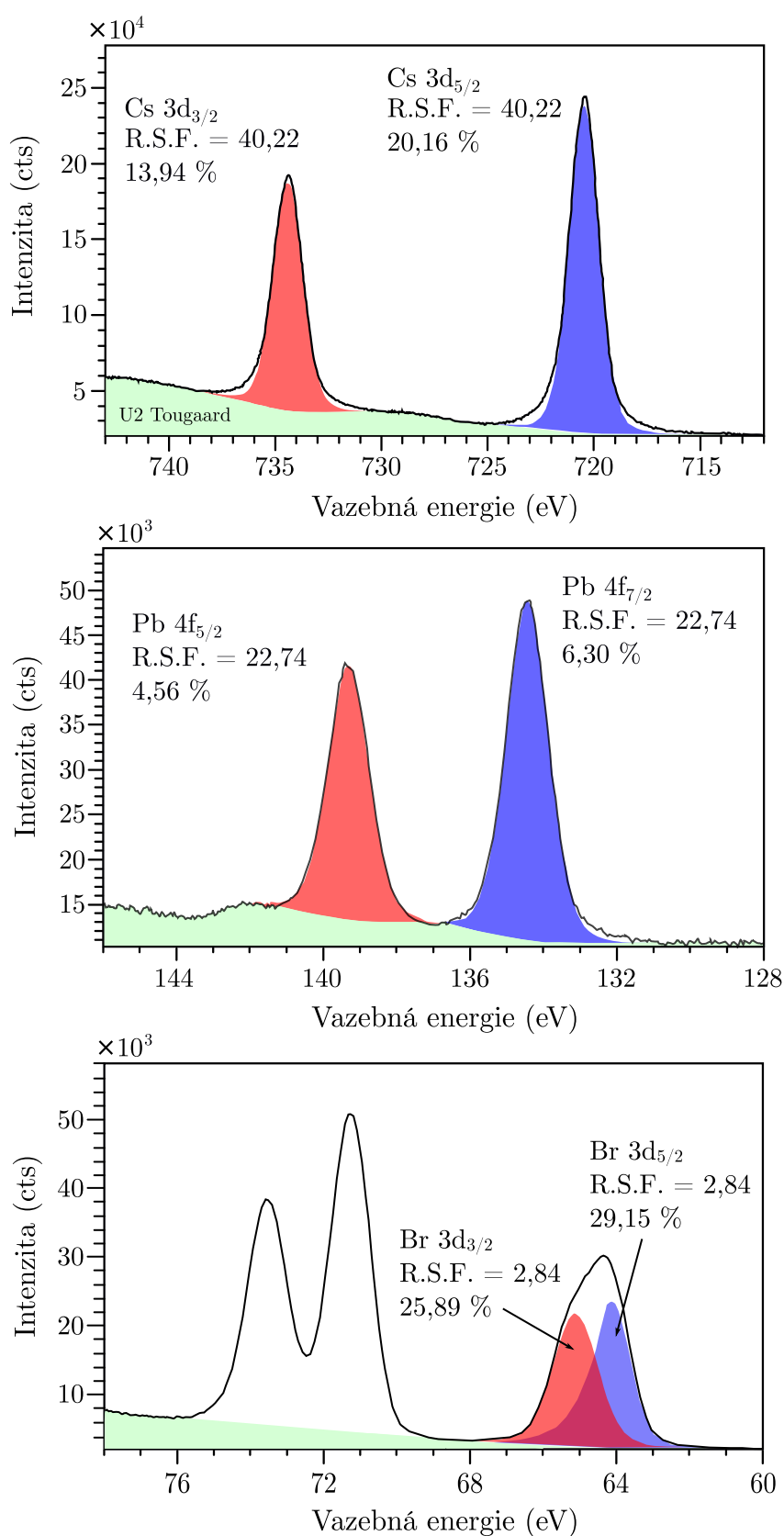
## 4.4 Chemická analýza nanokrystalů perovskitu $\text{CsPbBr}_3$

Stechiometrie u perovskitových krystalů hraje, jak to již bylo zmíněno v kapitole 2, významnou roli. Je na ní totiž přímo závislá šíře zakázaného pásu energií, a tím pádem i fotoluminiscenční vlastnosti perovskitových krystalů. Pro určení stechiometrie bylo využito metody rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS z angl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), která se zakládá na detekci elektronů vyražených z valenčních orbitalů atomů (popř. molekul) pomocí rentgenových paprsků [103].

Abychom co nejlépe pochopili procesy, které probíhají při růstu perovskitových nanokrystalů, rozhodli jsme se nejprve proměřit stechiometrii samotné perovskitové peletky, jež figuruje jako prekurzor pro výrobu krystalů jak při napařování, tak poté při samotném rozpuštění v roztoku a následné krystalizaci na povrchu safírového substrátu.

Na obrázku 4.15 jsou zobrazena detailní XPS spektra prvků Cs, Pb a Br. Pro určení stechiometrie využíváme u cesia orbitály  $3d_{3/2}$  a  $3d_{5/2}$ , u olova jsou to elektronové orbitály  $4f_{5/2}$  a  $4f_{7/2}$ , přičemž u bromu se jedná o orbitály  $3d_{3/2}$  a  $3d_{5/2}$ . Měření spekter proběhlo na přístroji X-ray Photoelectron Spectroscopy Kratos Analytical Axis Supra (KRATOS-XPS) na CEITEC VUT díky Ing. K. Rovenské. Následné zpracování dat proběhlo v programu CasaXPS [104].

K určení samotné stechiometrie bylo zapotřebí ze spekter nejprve odstranit pozadí. Bylo tak učiněno za využití pozadí U2 Tougaard [105]. Dále byla fitována naměřená spektra modifikovaným asymetrickým lorentzovským profilem, jehož parametry jsou detailně popsány v manuálu k programu CasaXPS a celý proces fitování je podrobně rozepsán v literatuře [106]. Po nafitování námi zvolených a již výše popsanych píků reprezentujících elektronové orbitály dochází k určování velikosti plochy pod těmito píky, které jsou označeny na obrázku 4.15 červenou a modrou barvou.



**Obrázek 4.15:** XPS spektra peletky používané jako prekurzor při napařování perovskitových CsPbBr<sub>3</sub> nanokrystalů měřená Ing. K. Rovenskou na přístroji KRATOS-XPS.

Výslednou hodnotu plochy uzavřenou pod křivkou daného píku ovlivňuje tzv. faktor relativní citlivosti (R.S.F. z angl. *Relative Sensitivity Factor*), který udává, jak je metoda XPS či samotný měřicí aparát citlivý při detekci daného prvku. Tento faktor je pro každý prvek a jeho orbital vyznačen v grafu na obrázku 4.15. Společně s R.S.F. jsou v obrázku 4.15 pro každý prvek a jeho orbital také vypočtena poměrná zastoupení, tedy kolik procent se celkově daného prvku v měřeném objektu nachází. Procentuální zastoupení jsou počítána tak, aby celkové poměrné zastoupení prvků Cs, Pb a Br dohromady tvořilo 100 %.

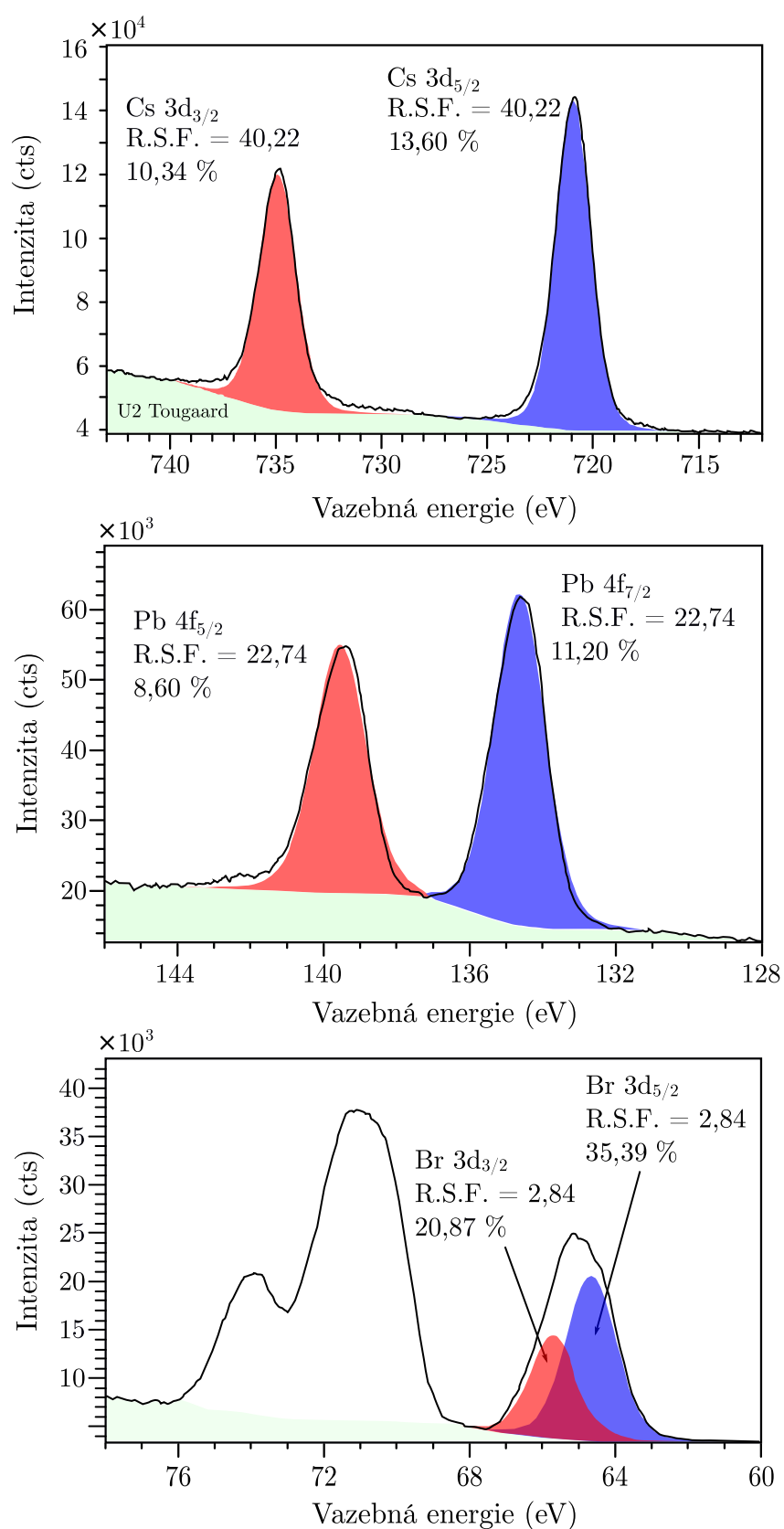
K našemu překvapení jsme zjistili, že poměrné zastoupení prvků bylo Cs 34,1 %, Pb 10,9 % a Br 55,0 %, což spíše než stechiometrii perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  (20 : 20 : 60 %) odpovídá perovskitu  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  (36,4 : 9,1 : 54,5 %). Jelikož je XPS povrchově citlivou metodou, předpokládáme, že na povrchu perovskitové peletky se nachází vrstva perovskitu  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Abychom se přesvědčili o tom, že námi vyráběné perovskitové nanokrystaly jsou skutečně perovskity  $\text{CsPbBr}_3$  a ne  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , provedli jsme měření XPS u vzorků s napařenými krystaly. Detailní XPS spektra napařených perovskitových nanokrystalů jsou vynesena do grafů na obrázku 4.16. Jejich zpracováním jsme určili stechiometrii Cs 23,9 %, Pb 19,8 %, Br 56,3 %. Toto prvkové zastoupení mnohem lépe odpovídá chemickému složení perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ , avšak stále pozorujeme vyšší poměrné zastoupení cesia, než bychom očekávali.

Téměř s jistotou tedy můžeme říci, že námi vyráběné a studované nanokrystaly jsou skutečně perovskity  $\text{CsPbBr}_3$ . Vyšší poměrné zastoupení atomů cesia přisuzujeme právě přítomnosti tenké vrstvy  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  na povrchu prekursoru, který využíváme k výrobě perovskitových nanokrystalů. V případě výroby perovskitových nanokrystalů metodou napařování lze uvažovat, že dokud není tenká vrstva s vyšším poměrným zastoupením cesia a bromu odpařena, budou se na vzorcích s perovskitovými nanokrystaly vyskytovat dvě různé chemické fáze s různými stechiometriemi a bude docházet k častému a značnému posuvu fotoluminiscenčního píku. Dokonce by se měly objevit dva fotoluminiscenční píky, tak jak tomu je na obrázku 4.12a. Po určitém čase by však měla být vrchní vrstva odpařena a měli bychom pozorovat pouze krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  s ustálenou pozicí fotoluminiscenčního píku.

K tomuto došlo u nejnovějších vzorků s napařenými perovskitovými nanokrystaly. Tím jsou myšleny vzorky napařených perovskitů, které byly vyráběny několik měsíců po začátku experimentů s výrobou perovskitů  $\text{CsPbBr}_3$  na ÚFI. Tato problematika je z fyzikálního hlediska velmi zajímavá, a proto jí je věnována následující podsekcce. Je však nutno dodat, že se stále jedná pouze o možné vysvětlení fenoménu dvou fotoluminiscenčních píků a následné ustálení fotoluminiscence u perovskitových nanokrystalů vyráběných metodou napařování.

## **Efekt dvou fotoluminiscenčních píků**

V podsekcce 4.3.1 byl představen fenomén výskytu dvou píků ve fotoluminiscenčním spektru. Tento jev však nebyl pozorován pouze v rámci Stokesovy fotoluminiscence, ale při prvotních experimentech se vyskytoval i u anti-Stokesovy fotoluminiscence. Hovoříme-li o prvotních experimentech, míníme tím první vzorky, které byly vyro-

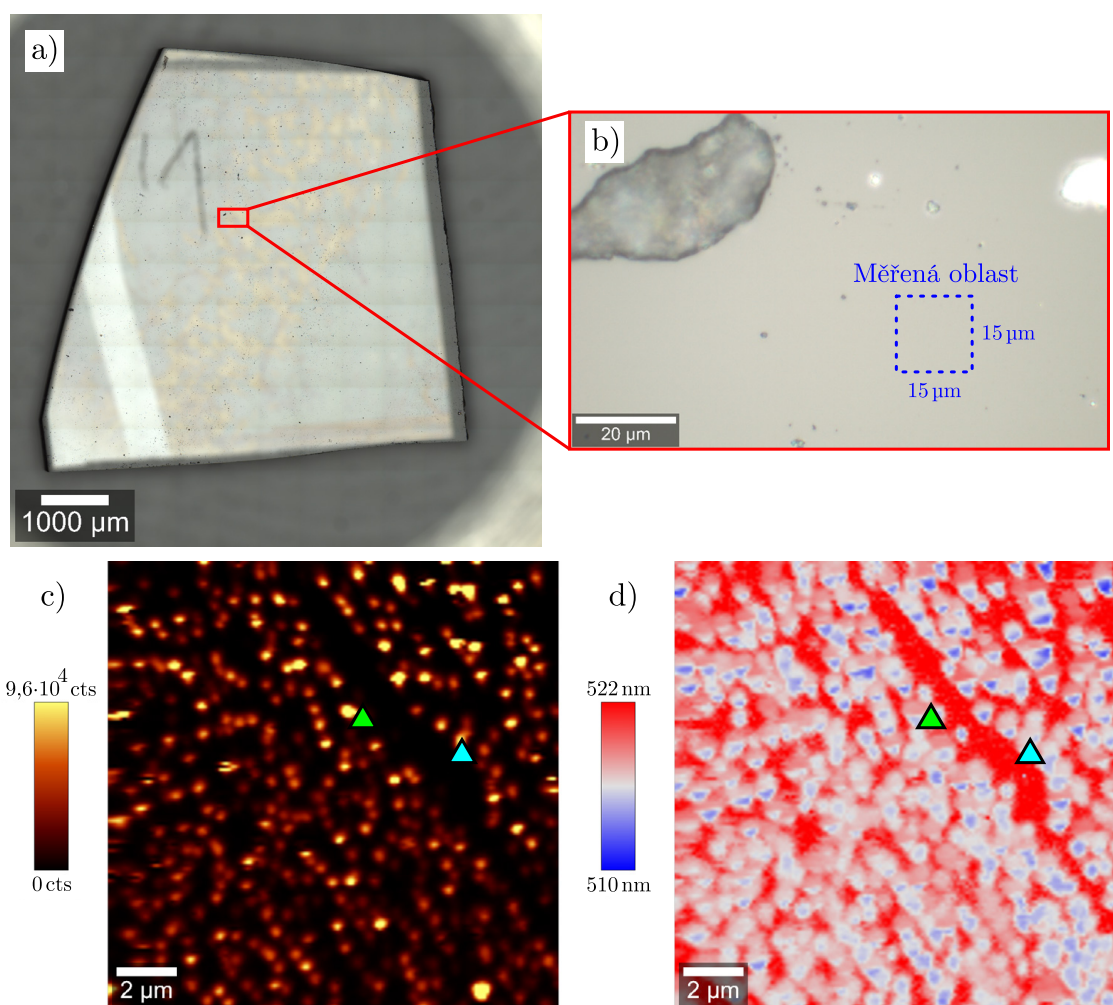


**Obrázek 4.16:** XPS spektra napařených perovsitových CsPbBr<sub>3</sub> nanokrystalů měřená Ing. K. Rovenskou na přístroji KRATOS-XPS.



beny metodou napařování ve chvíli, kdy byla do vakuové aparatury jako prekurzor pro metodu epitaxního růstu použita peletka, jejíž chemické složení bylo popsáno v předcházející sekci. Jednalo se tedy o jedny z prvních perovskitových nanokrystalů, které byly studovány v rámci této diplomové práce.

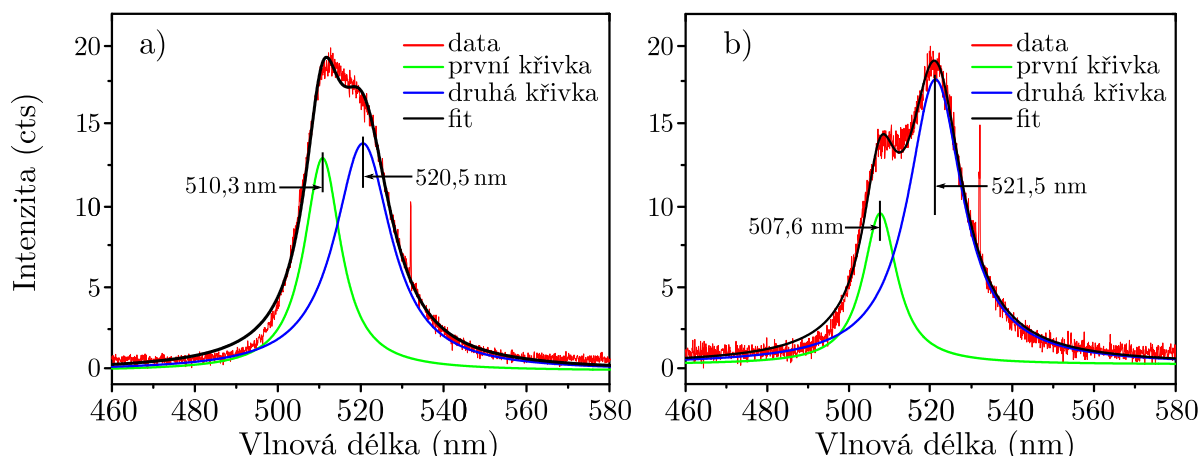
Na obrázku 4.17a je zobrazen pohled na celý safirový substrát, na jehož povrchu jsou napařeny krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ . Fotoluminiscenční mapy (viz podsekcce 3.2.1) byly měřeny z vyznačeného místa na obrázku 4.17b s rozměry  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Na obrázcích 4.17c a 4.17d se poté nachází fotoluminiscenční mapy s aplikovaným sumačním a pozičním filtrem.



**Obrázek 4.17:** a) Fotografie celého safirového vzorku s napařenými perovskitovými krystaly a b) detailní pohled na měřenou oblast, ze které pochází fotoluminiscenční mapy s aplikovaným c) sumačním a d) pozičním filtrem.

Díky sumačnímu filtru můžeme pozorovat svítící body odpovídající fotoluminiscenci samotných perovskitových krystalků. Jedná se o anti-Stokesovu fotoluminiscenci, která je v tomto případě velmi intenzivní a díky které můžeme dokonce rozlišit jednotlivé perovskitové nanokrystaly. Ve fotoluminiscenčním spektru na obrázku 4.18 se, podobně jako v případě obrázku 4.12a, nachází dva fotoluminiscenční píky místo jednoho, což indikuje přítomnost dvou rozdílných chemických fází.

Z fotoluminiscenční mapy s pozičním filtrem vidíme značný posuv těžiště fotoluminiscenčního píku, které se pohybuje od hodnoty 510 nm do 522 nm. Na obrázku 4.17c, d jsou znovu vyznačena dvě místa zeleným a azurovým trojúhelníkem, ze kterého jsou extrahována spektra do grafu na obrázku 4.18. V grafech na tomto obrázku pozorujeme podobný fenomén, jako jsme pozorovali na obrázku 4.12a, avšak dva fotoluminiscenční píky splývají v jeden. Abychom byli schopni analyzovat separátně fotoluminiscenci obou chemických fází, provedli jsme dekonvoluci naměřených dat a následním fitováním lorentzovským profilem jsme dosáhli rekonstrukce dvou fotoluminiscenčních píků.



**Obrázek 4.18:** Fotoluminiscenční spektra extrahovaná z obrázku 4.17 z bodu reprezentovaného zeleným a) a azurovým b) trojúhelníkem. Dekonvolucí a fitováním lorentzovským profilem byly rekonstruovány dvě fotoluminiscenční křivky.

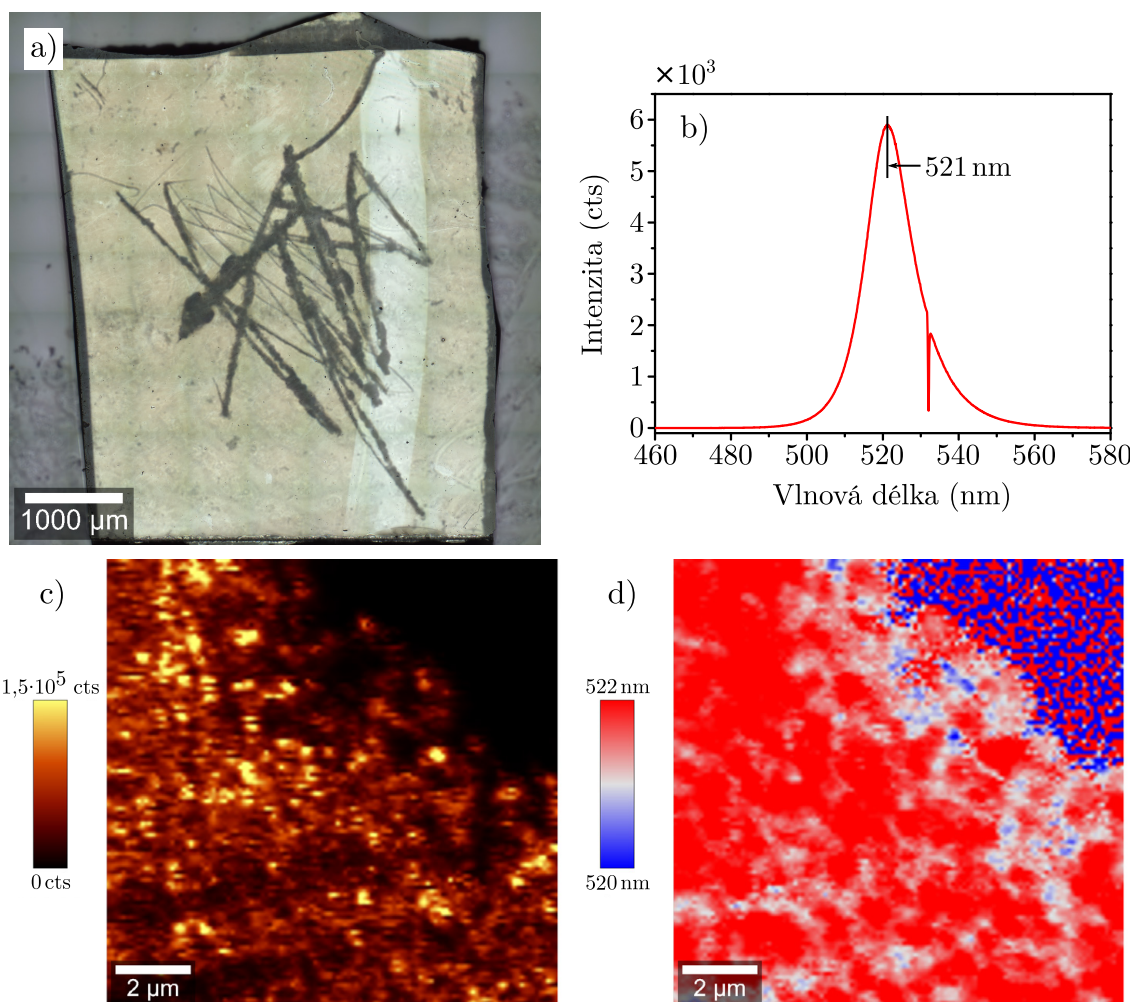
Podobné vlastnosti vykazovaly všechny prvotní fotoluminiscenční mapy měřené na napařených perovskitových krystalech. Z později vyrobených vzorků však z fotoluminiscenčních spekter zmizel druhý pík objevující se na kratších vlnových délkách a pík vyskytující se na vlnových délkách okolo hodnoty 520 nm zůstal téměř neměnný. Příklad takového později vyrobeného vzorku je zobrazen na obrázku 4.19. Na tomto obrázku pozorujeme fotografii safírového vzorku s napařenými perovskity a také typické fotoluminiscenční spektrum (obrázek 4.19a, b).

Fotoluminiscenční mapy (obrázek 4.19c, d) nám umožňují znovu rozeznat fotoluminiscenci jednotlivých perovskitových nanokrystalů a ve fotoluminiscenční mapě s aplikovaným pozičním filtrem nepozorujeme nikterak výrazný posuv fotoluminiscence. To přisuzujeme optimalizaci výrobního postupu a absenci nanokrystalů se zvýšeným obsahem cesia, které by vznikaly za přítomnosti chemické fáze  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  v prekursoru.

## Studium perovskitových nanokrystalů metodou TOF-SIMS

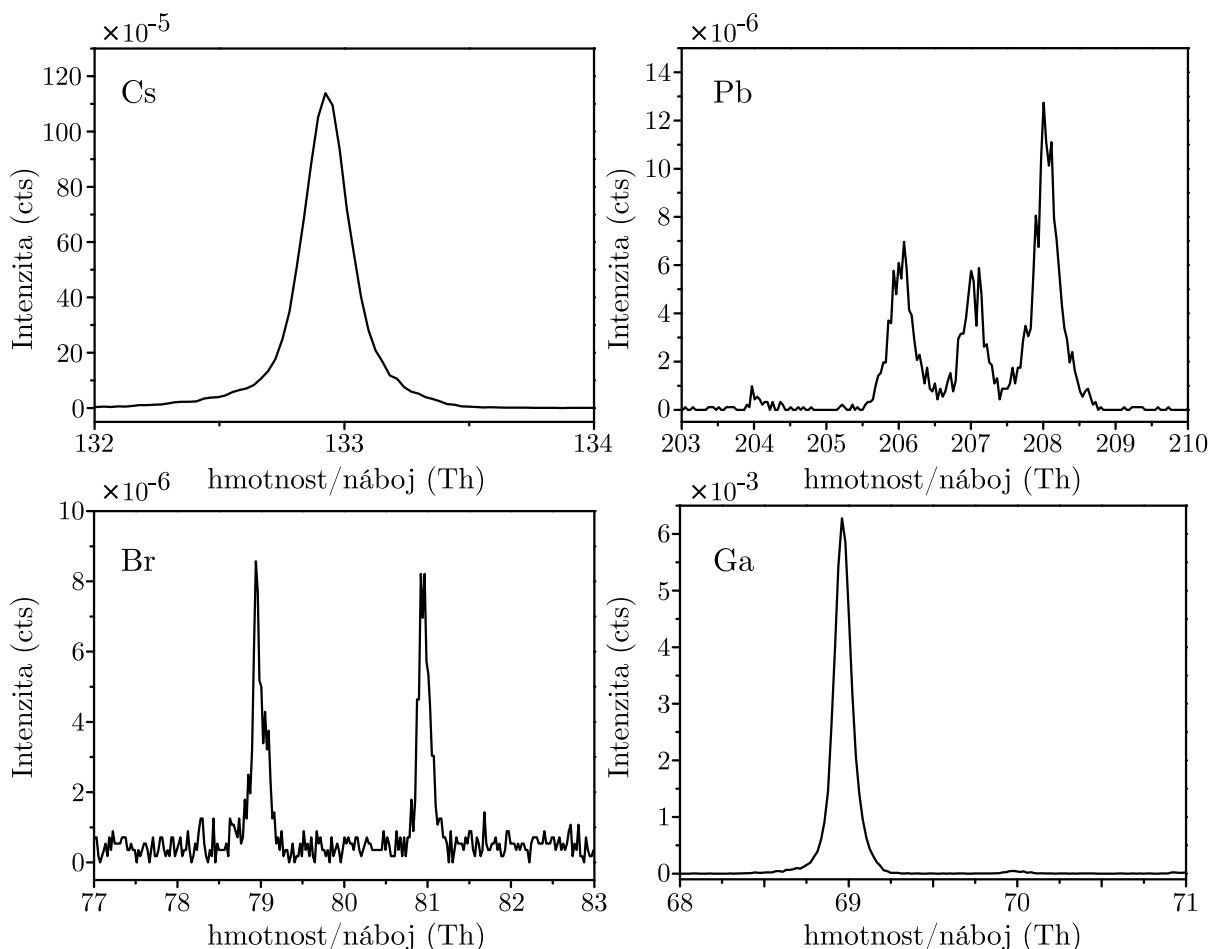
K chemické analýze s vysokou citlivostí a s vysokým laterálním rozlišením užíváme metody TOF-SIMS, která je, ač destruktivní, velmi citlivá a schopná zobrazovat s rozlišením až několik málo desítek nanometrů. Pro zobrazení určitých prvků využíváme spekter TOF-SIMS (viz obrázek 4.20), ve kterých rozeznáváme charakteristické píky pro ionty cesia, olova, bromu a gallia. Spektra získáváme v každém bodě, můžeme tedy také v daném bodě určit, zda se v něm nachází určitý prvek.





**Obrázek 4.19:** a) Fotografie měřeného safírového vzorku s napařenými perovskitovými nanokrystaly shora. Substrát je průhledný a tudíž vidíme i poškrábanou spodní stranu substrátu sloužící pro orientaci. b) Fotoluminiscenční spektrum nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  zprůměrované z oblasti několika mikrometrů společně s fotoluminiscenčními mapami po aplikování c) sumačního a d) pozičního filtru. Pomocí fotoluminiscenční mapy c) jsme schopni rozeznat fotoluminiscenci jednotlivých krystalů a dle mapy d) můžeme říci, že posuv těžiště fotoluminiscenčního píku je (oproti tomu na obrázku 4.17) minimální.

Metodou TOF-SIMS je možné vytvářet chemické mapy, které nám dávají informaci o tom, jak vypadá chemické složení pozorované oblasti. Takové mapy poté můžeme korelovat společně s morfologií a fotoluminiscencí krystalů, což bude ukázáno v následující kapitole.



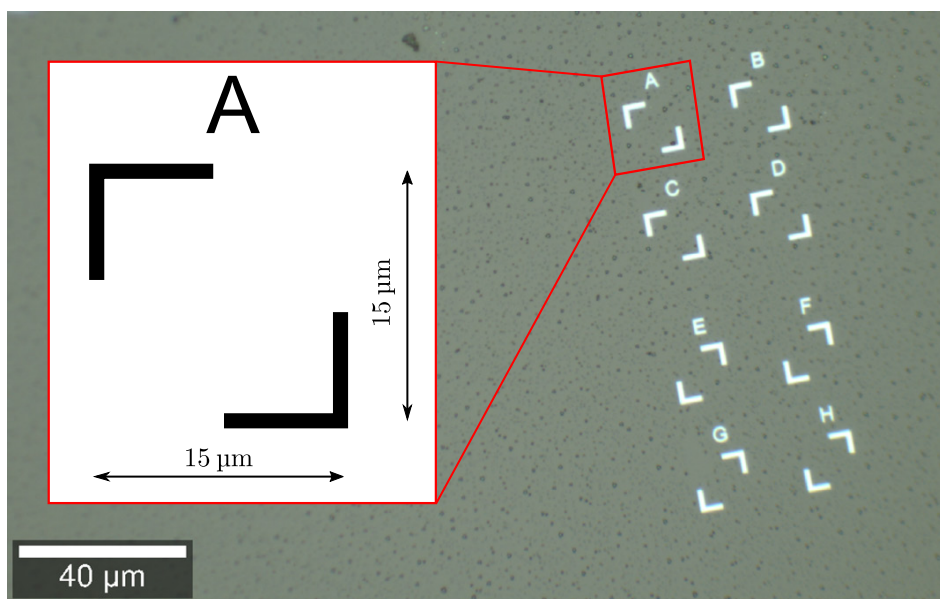
**Obrázek 4.20:** Spektra z TOF-SIMS iontů cesia, olova, brómu a gallia. Přítomnosti gallia věnujeme pozornost z toho důvodu, že k vytváření mikroznaček v naší studii využíváme galliových iontů. Jednotka *thompson* (1 Th) je definována jako poměr atomové hmotnostní jednotky  $m_u$  a elementárního náboje  $e$  [107].

V této kapitole jsme se seznámili se základními rysy nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$ , které byly vyráběny buď napařováním, nebo rozpuštěním části perovskitové peletky v roztoku dimethylformamidu. Byly ukázány základní morfologické rysy jak krystalů připravených metodou napařování, tak krystalů metodou rozpouštění v roztoku. Perovskity z roztoku mohou krystalizovat jak do formy několika-mikrometrových kvádrů, tak několikset-nanometrových krystalků. Byly představeny obecné fotoluminiscenční vlastnosti krystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  a byla popsána excitace jak Stokesovy, tak anti-Stokesovy fotoluminiscence. Z odborné literatury je zřejmé (viz kapitola 2), že fotoluminiscence HOP obecně velmi závisí na jejich tvaru, velikosti a na jejich chemickém složení. Všechny tyto parametry jsme doposud popisovali odděleně. Následující kapitola by nám měla poskytnout vhled do spojitostí mezi velikostí krystalů  $\text{CsPbBr}_3$ , jejich chemickou kompozicí a fotoluminiscencí.

## 5. Vliv morfologie a chemického složení nanokrystalů $\text{CsPbBr}_3$ na jejich fotoluminiscenční vlastnosti

Optické vlastnosti HOP nanokrystalů jsou závislé na jejich velikosti a chemickém složení. Pro zkoumání společného vlivu velikosti a chemického složení nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  na jejich optické vlastnosti je v této kapitole využito pseudokorelativního přístupu. Tento přístup se zakládá na použití fokusovaného iontového svazku (FIB z angl. *Focused Ion Beam*), pomocí kterého vytváříme několik mikrometrů velké značky, které nám následně umožňují na daném místě měřit zároveň topografii, fotoluminiscenční mapy a chemické složení.

Fokusovaný iontový svazek využívá galliových iontů s vysokou energií [108], pomocí kterých hloubí několik set nanometrů hluboké značky s šířkou dvou mikrometrů (viz obrázek 5.1). Tyto značky mají tvar neúplného čtverce (obsahují pouze dva protilehlé rohy) a kvůli rozeznání jsou označené písmenem abecedy.

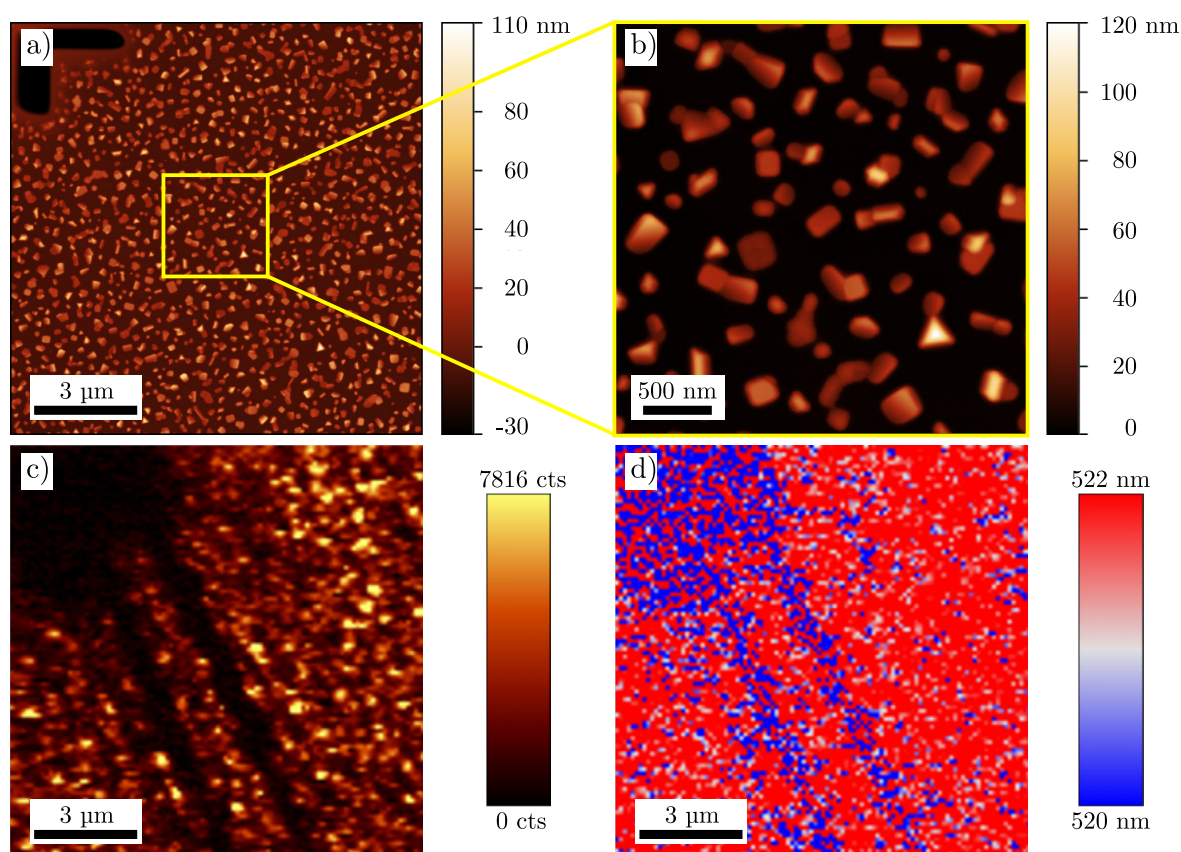


**Obrázek 5.1:** Fotografie z optického mikroskopu dvou polí  $2 \times 2$  se značkami vytvořenými metodou FIB. Tyto značky jsou označeny pro rozlišení písmeny abecedy a jejich typické rozměry činí  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Jejich pozice je většinou ještě vyznačena velkou několik set mikrometrů širokou šipkou, která je též vytvářena metodou FIB.

Běžně jsme využívali pole  $2 \times 2$  značek, jejichž rozměry dosahovaly  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Tyto značky byly vytvářeny Bc. J. Krpenským a Ing. Mgr. T. Šamořílem Ph.D., pomocí FIB na SEM TESCAN LYRA3 na CEITEC VUT. Za pomoci značek jsme byli schopni pseudo-korelovaně analyzovat identickou oblast více metodami, aniž bychom museli pracně dané místo vyhledávat, nebo využívat aparatur umožňujících korelativní měření.

Studována byla morfologie, fotoluminiscence a chemické složení daných perovskitových nanokrystalů. Nejprve byly studovány perovskitové nanokrystaly připravené metodou napařování. Reprezentativní studii pozorujeme na obrázku 5.2. Na tomto obrázku vidíme korelovanou oblast s laterálními rozměry  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ , ze které můžeme také pozorovat detailní zobrazení s rozměry  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . Díky korelaci topografie a fotoluminiscence lze odhadnout alespoň u nejintenzivněji svítících krystalů jejich pozici a velikost, i když momentální rozlišení fotoluminiscenčního mapování neumožňuje přesně a jednotlivě rozeznat všechny nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$ .

Na obrázcích 5.2c,d se vyskytují dvě paralelní čáry jdoucí z levého horního rohu do spodního pravého rohu. Tyto čáry, vyznačující se útlumem intenzity a modrým posuvem fotoluminiscence, vznikly v důsledku tzv. *beam blanking* efektu v SEM při vytváření FIB značek. Vysokoenergievé pulzy elektronů poškodily strukturu perovskitových nanokrystalů, což vedlo k utlumení fotoluminiscence.

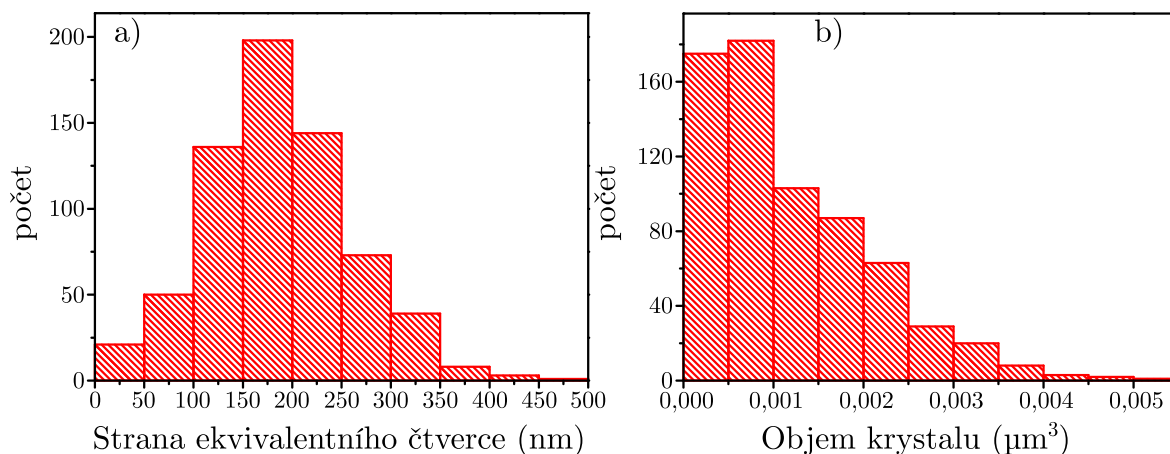


**Obrázek 5.2:** a) Topografie napařených perovskitových nanokrystalů společně s b) detailním zobrazením nanokrystalků doprovázené korelovanými fotoluminiscenčními mapami s aplikovaným c) sumačním a d) pozičním filtrem.



Korelace fotoluminiscence a morfologie je u napařených krystalků, z důvodu jejich malé velikosti a vysoké míry pokrytí substrátu, poměrně obtížnou disciplínou, a to i tehdy, když je obraz korelován pomocí FIB značek. Místo přímé studie individuálních krystalů tedy spíše můžeme pozorovat jisté statistické veličiny.

Program Gwyddion umožňuje rozpoznat na základě detekce hran perovskitové krystaly, které jsou poté označeny a lze je podrobit statistickému zkoumání. Na obrázku 5.3 vidíme histogramy zobrazující četnosti perovskitových krystalů v závislosti na dvou fyzikálních veličinách. Nejprve nahradíme perovskitové krystaly ekvivalentními čtverci a určíme délku jejich stran. Tento případ analyzujeme na obrázku 5.3a. Zajímavé zde je, že distribuce velikostí krystalů připomíná gaussovské rozložení pravděpodobnosti. Lze tedy říci, že s největší pravděpodobností se na substrátu nachází krystaly ekvivalentní čtverci se stranou o velikosti (150–200) nm. Na vzorku nalezneme s podobnými četnostmi krystaly ekvivalentní čtverci s hranami (100–150) nm a (200–250) nm a dokonce nalezneme i nenulový počet krystalů, které by mohly dosahovat velikosti (400–500) nm.



**Obrázek 5.3:** Histogramy zobrazující počet napařených krystalů perovskitu CsPbBr<sub>3</sub> v závislosti na a) velikosti strany jim ekvivalentního čtverce nebo b) v závislosti na jejich objemu.

V případě na obrázku 5.3b studujeme poté přímo počet krystalků s daným objemem, jelikož máme k dispozici i jejich výškový profil. Zde již distribuce nepřipomíná pravděpodobnostní rozložení z obrázku 5.3a. Pozorujeme nejčastěji krystalky s malým objemem okolo hodnoty  $(5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}) \mu\text{m}^3$ . To odpovídá situaci, kdy na povrchu při napařování perovskitových nanokrystalů vzniká více nukleačních center, přičemž doba depozice není dostatečně dlouhá k tomu, aby se krystaly spojily ve větší celky.

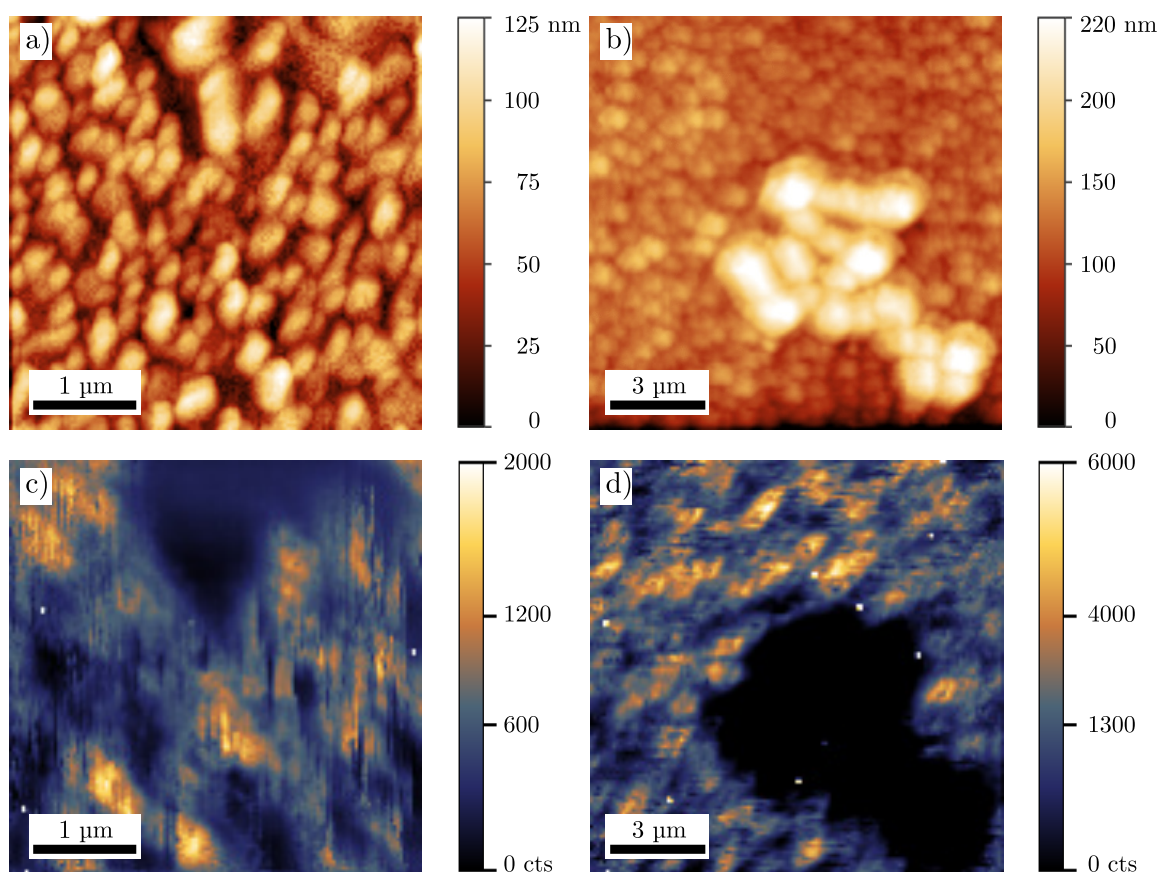
Podrobnější analýzu s lepším laterálním rozlišením, která by nám umožňovala spojit statistické veličiny i s identifikací fotoluminiscenčních vlastností jednotlivých krystalků, jsme si slibovali od metody SNOM. Ta zaznamenává zároveň topografii i intenzitu fotoluminiscence.

K excitaci fotoluminiscence využívá SNOM optického vlákna, které je schopno díky evanescentnímu šíření světla v pokovené a vyleptané části osvětlovat povrch vzorku laserovým svazkem bez difrakčního omezení. Typicky je průměr svazku vystupujícího z optického vlákna (50–80) nm, což je několikanásobně lepší optické rozlišení než u kon-

fokálního mikroskopu. Při průchodu vláknem však světlo ztrácí podstatnou část své intenzity, a proto je efektivita buzení fotoluminiscence závislá na výkonu použitého laseru.

Na ÚFI využíváme zařízení SNOM Ntegra Solaris od společnosti NT-MDT, ke kterému je připojen spektrometr firmy Andor, pomocí kterého zobrazujeme fotoluminiscenční spektra. Fotoluminiscenční mapování pomocí metody SNOM společně s odpovídajícími topografiemi vidíme na obrázku 5.4.

U obrázků 5.4a, b pozorujeme značný vliv konvoluce hrotu a topografie vzorku, proto nezískáváme tak kvalitní obraz, jako při měření AFM od firmy Bruker. Hrot optického vlákna s větší aperturou sice nedosahuje perfektního laterálního rozlišení pro měření topografií nanočástic, avšak díky větší apertuře nepřicházíme tolik o optický výkon laseru, pomocí kterého můžeme efektivněji budit fotoluminiscenci. Tu poté sbíráme objektivem umístěným pod vzorkem a získáváme tak fotoluminiscenční mapy odpovídající přímo intenzitě fotoluminiscence na obrázcích 5.4c, d.



**Obrázek 5.4:** a), b) Topografie a jim odpovídající c), d) fotoluminiscenční mapy napařených nanokrystalů perovskitu CsPbBr<sub>3</sub> stanovené metodou SNOM.

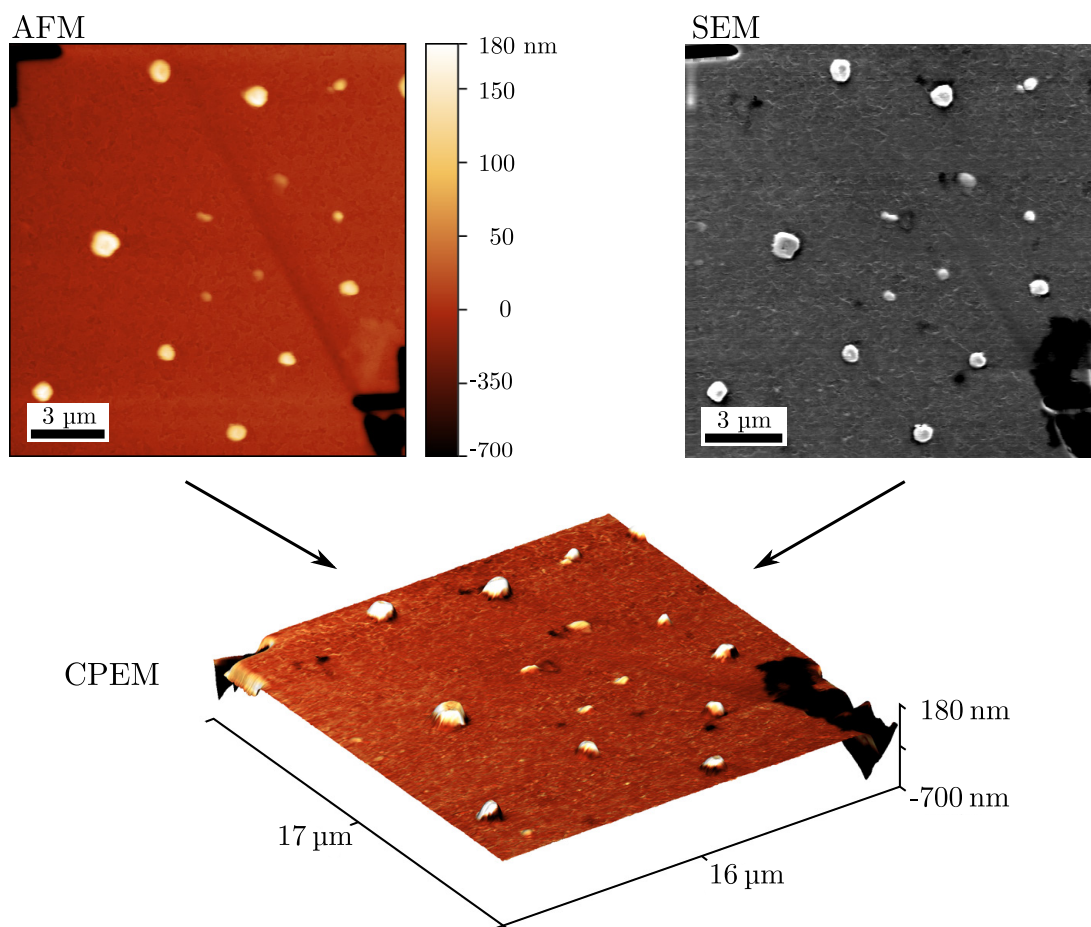
Jelikož je Ntegra Solaris starší přístroj, který je ovládán zastaralým softwarem Nova NT-MDT, je fotoluminiscenční mapování softwarově omezeno na 128×128 pixelů. Toto, v kombinaci s méně výkonným laserem, vedlo bohužel k neuspokojivým výsledkům, které byly co do rozlišení překonány fotoluminiscenčním mapováním konfokálním mikroskopem. Metoda SNOM nám tedy neumožnila přesnou identifikaci luminiscenčních center u napařených perovskitových krystalů a k tomuto bude v budoucnu nutno po-

užít vysoce výkonného laseru. Bude nutné také upravit software současně ovládající mikroskop i spektrometr tak, aby mu bylo dedikováno více operační paměti, což by umožnilo zaznamenávat korelativní mapy s vyšším rozlišením obrazu.

Z důvodů náročné analýzy napařených perovskitových  $\text{CsPbBr}_3$  nanokrystalů jsme se následně uchýlili ke studii perovskitů, které byly připravovány rozpuštěním v roztoku. Z jejich morfologie jsme totiž věděli, že jejich částice krystalizují do krystalů s většími rozměry než napařené krystalky a jsou mezi sebou velmi dobře rozlišitelné díky nižší míře pokrytí substrátu.

Využili jsme aparatury spin-off firmy NenoVision, která do elektronových mikroskopů nabízí univerzální systém AFM s názvem Litescope umožňující metodu korelativní hrotové a elektronové mikroskopie (CPEM z angl. *Corelative Probe and Electron Microscopy*). Z topografie měřené AFM a snímku z elektronového mikroskopu na obrázku 5.5 jsme vytvořili 3D model zobrazovaného vzorku, na kterém se nachází perovskitové nanokrystaly.

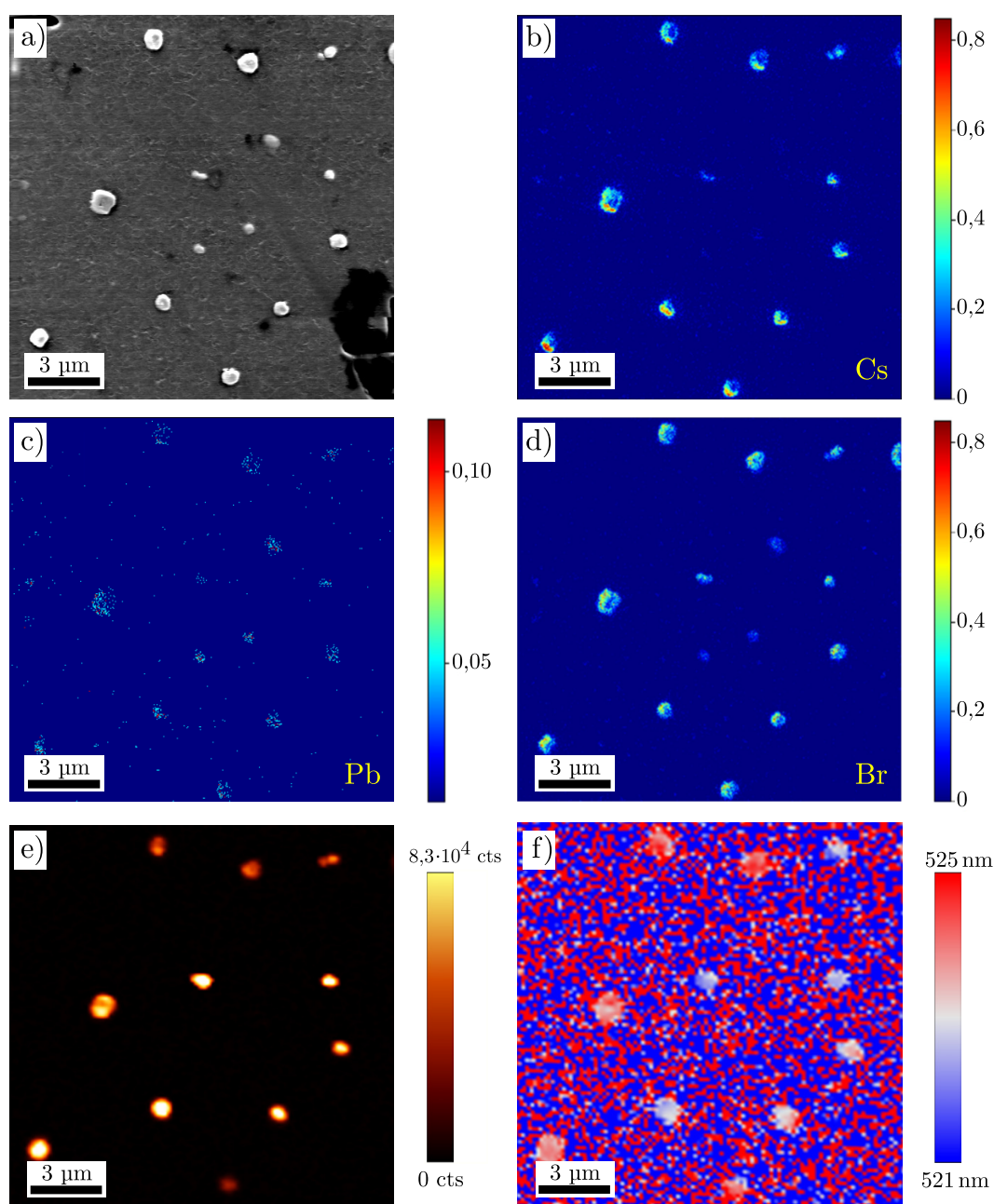
Použití metody CPEM je velmi výhodné, jelikož CPEM kombinuje vysoké laterální rozlišení metody SEM společně s detailním zobrazením morfologie v AFM. Získáváme tak věrohodný pohled na reálné rozměry námi pozorovaných nanočástic a jsme je schopni odlišit od jiných materiálů přítomných na povrchu.



**Obrázek 5.5:** Topografie AFM a snímek ze SEM měřené AFM modulem Litescope použitým v SEM Tescan Mira měřené Ing. V. Hegrovou.

Krystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  na obrázku 5.5 jsou umístěny na  $\text{SiO}_2$  s tenkou vrstvou oxidu india a cínu (ITO z angl. *Indium Tin Oxide*) na povrchu. Ta nechává substrát stále průsvitný a použitelný pro transmisní optické metody. Navíc odvádí přebytečný povrchový náboj způsobený zobrazováním v SEM. Tuto změnu jsme učinili na základě problémů se zobrazováním perovskitových nanokrystalů umístěných na safírovém substrátu v SEM z důvodu vysoké míry nabíjení a následné kontaminace.

Po zobrazení perovskitů metodou CPEM jsme díky FIB značkám provedli komplexní analýzu metodami SEM, AFM, TOF-SIMS a změřili jsme fotoluminiscenční odezvy jednotlivých krystalů. Příklad takové studie pozorujeme na obrázku 5.6.



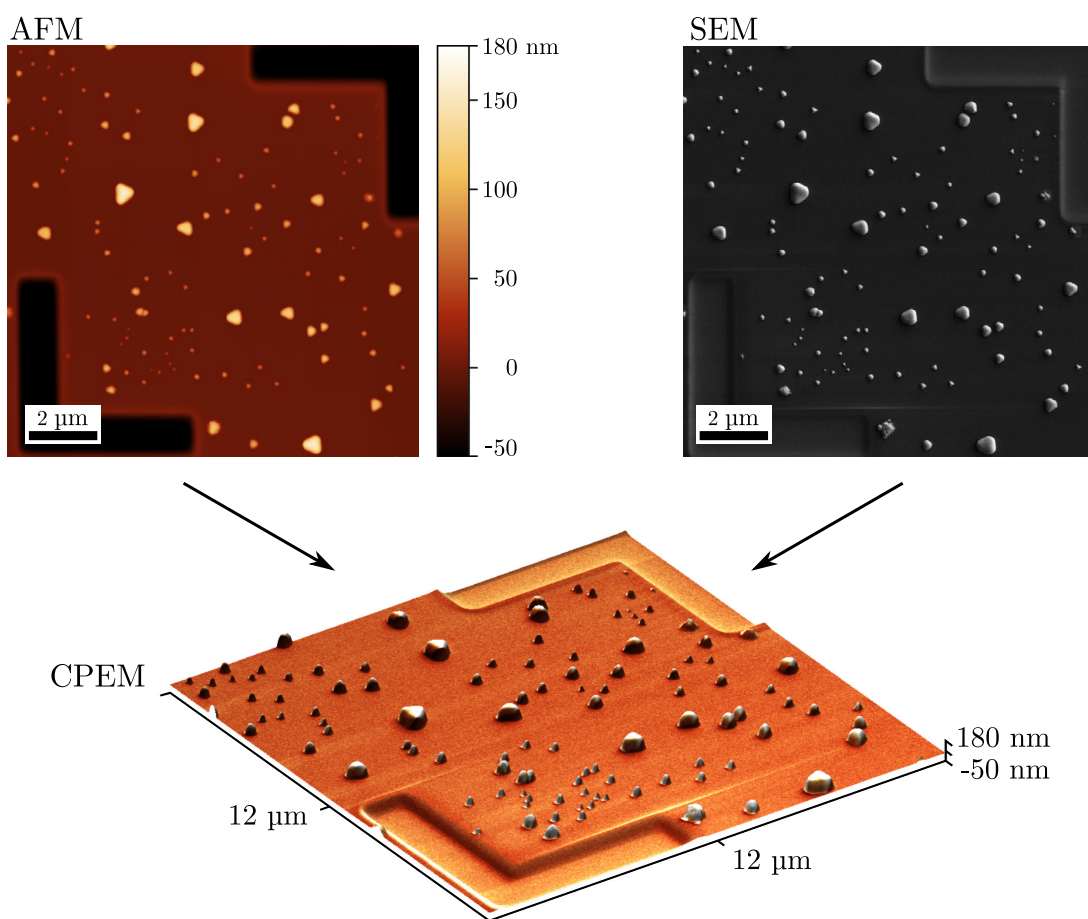
**Obrázek 5.6:** Zobrazení perovskitových nanokrystalů metodami a) SEM, TOF-SIMS pro prvky b) Cs, c) Pb, d) Br měřené Ing. Mgr. T. Šamořílem, Ph.D., a e), f) fotoluminiscenční mapy.



Vůči snímku ze SEM na obrázku 5.6 jsou korelovány chemické mapy TOF-SIMS ukazující výskyt cesnatých, olovnatých a bromových iontů, které přímo odpovídají i fotoluminiscenčním mapám. Tyto mapy nejsou samostatně schopny kvantitativní analýzy prvků nacházejících se na měřeném vzorku, pouze nám říkají, kde se daný prvek nachází.

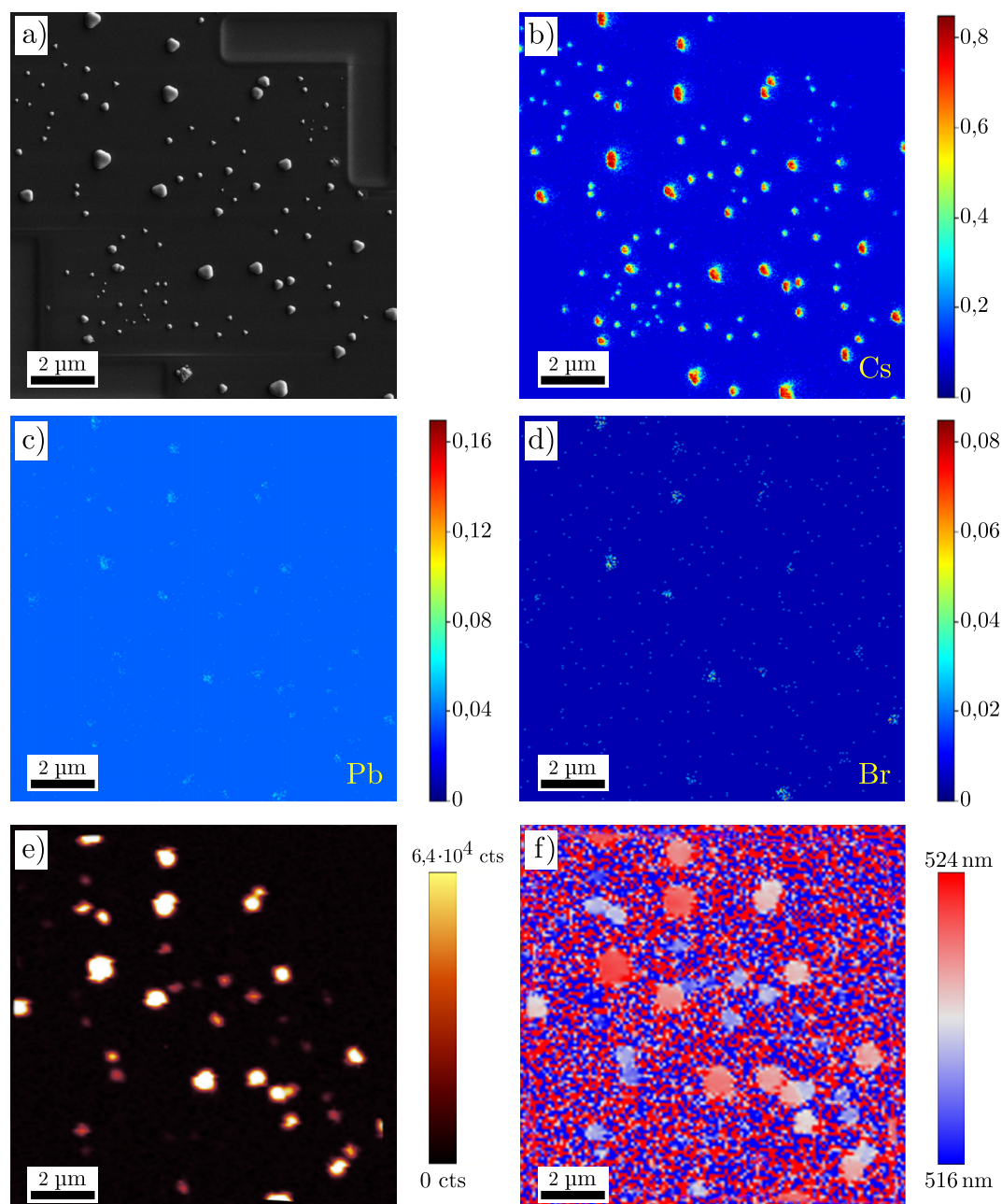
Barevná škála u metody TOF-SIMS odpovídá poměrnému zastoupení jednoho prvku v dané mapě, avšak nelze určit poměrné zastoupení tohoto prvku vůči jiným prvkům. U jednotlivých atomů jsme tak díky barevným škálám schopni říci, kde se jich nachází nejvíce a jaké je jejich rozložení v prostoru. Díky této korelaci jsme schopni popisovat fyzikální skutečnosti a spojitosti mezi fotoluminiscenčními vlastnostmi jednotlivých krystalů, jejich velikostí a jejich složením.

Podobná studie probíhá na obrázcích 5.7 a 5.8. Na obrázku 5.7 znovu pozorujeme korelovaný obraz AFM a SEM, avšak v tomto případě byly topografie a snímek ze SEM měřeny odděleně a snímek CPEM byl zpracován až *ex post*. Díky korelovaným měřením jsme takto postupně vytvářeli statistický soubor společně se závislostmi optických vlastností perovskitů.



**Obrázek 5.7:** Topografie AFM měřená na přístroji Icon a snímek SEM měřený Ing. Mgr. T. Šamořílem, Ph.D.

Na obrázku 5.8 pozorujeme, stejně jako na obrázku 5.6, korelované měření metodami SEM, TOF-SIMS a fotoluminiscenční mapy. V tomto případě bohužel nejsou chemické mapy pro prvky Pb a Br příliš čitelné, avšak chemická mapa pro cesium velmi dobře koresponduje se snímkem ze SEM. Ve fotoluminiscenčních mapách pozorujeme spoustu intenzivně vyzařujících krystalů s výrazným posuvem fotoluminiscenčního píku.

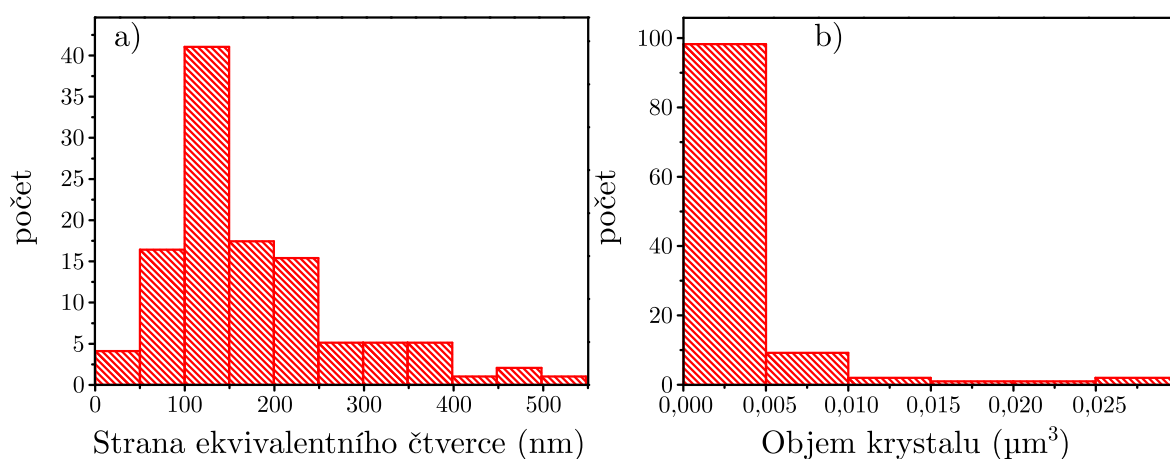


**Obrázek 5.8:** Zobrazení perovskitových nanokrystalů metodami a) SEM, TOF-SIMS pro prvky b) Cs, c) Pb, d) Br měřené Ing. Mgr. T. Šamořílem, Ph.D., a e), f) fotoluminiscenční mapy.

Provedli jsme analýzu morfologie krystalů přítomných v poli na obrázku 5.8. Histogramy četností v závislosti na velikosti a objemu krystalů pozorujeme na obrázku 5.9. Na obrázku 5.9a jsme v programu Gwyddion nahradili krystaly perovskitu ekvivalentními čtverci a určovali délku jejich strany. V tomto případě je rozptyl velikostí od

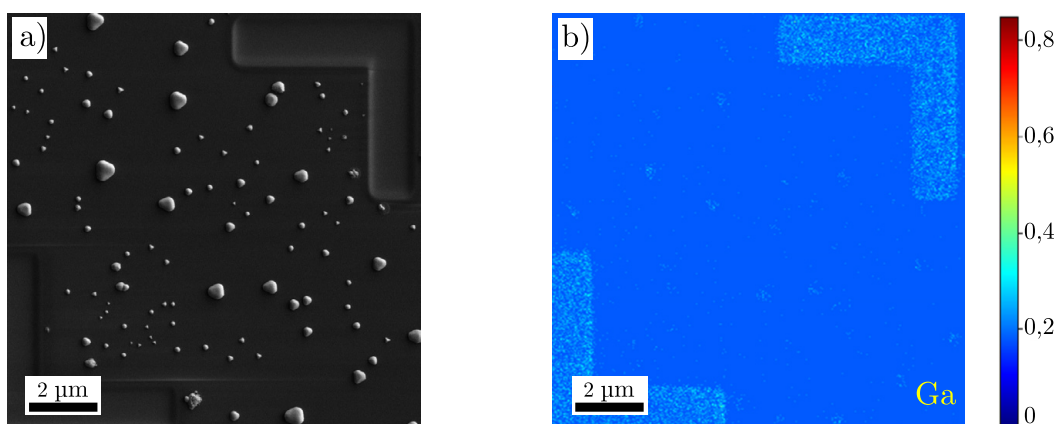
desítek nanometrů po více než půl mikrometru. S největším počtem jsou zastoupeny krystaly o velikosti (100–150) nm a poté zde máme tři skupiny s podobným zastoupením. Vidíme častý výskyt krystalů s velikostmi (50–250) nm a poté méně častý výskyt krystalů s velikostí (250–400) nm. Ojedinelé případy se nachází i ve velikostní skupině  $> 400$  nm.

Co se týče objemu krystalů zobrazeného v grafu na obrázku 5.9b, s největší četností jsou zastoupeny krystaly s objemem nepřesahujícím  $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3$ . Pro větší objemy následuje klesající tendence, která se lehce lomí u skupiny krystalů s velikostmi  $(20 \cdot 10^{-3} - 25 \cdot 10^{-3}) \mu\text{m}^3$ .



**Obrázek 5.9:** Histogramy četností v závislosti na a) velikosti a b) objemu pozorovaných perovskitových nanokrystalů.

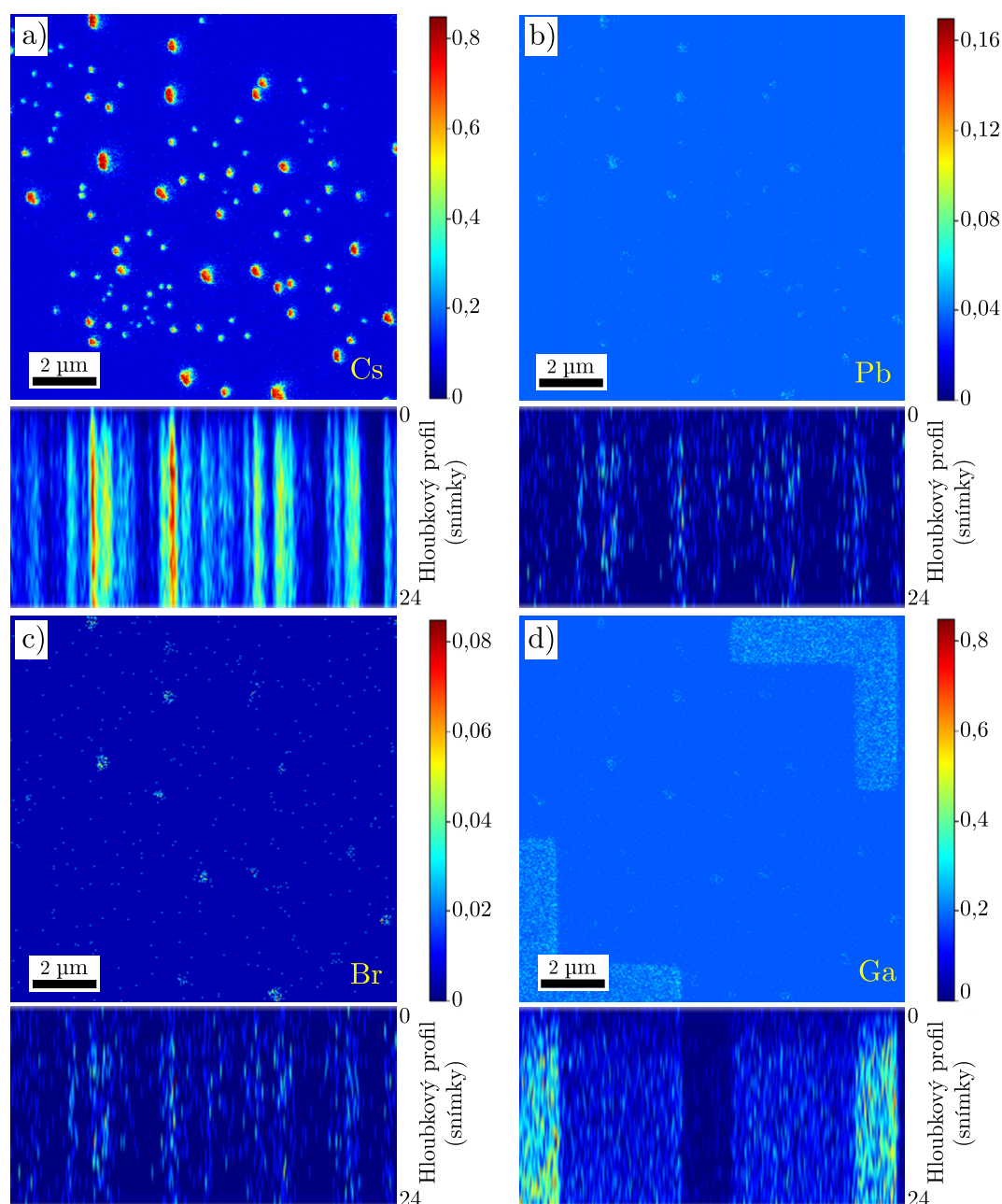
Studie prezentovaná na obrázku 5.8 je názorná i při popisu vlivu galliových iontů při hloubení FIB značek. Na obrázku 5.10 vidíme korelované měření TOF-SIMS detekující gallium na povrchu měřeného vzorku se snímkem ze SEM. Vidíme zde, že intenzivní signál značící hojnou přítomnost galliových atomů vychází z vyhloubených FIB značek, což bylo očekávatelné. Část gallia je totiž při hloubení těchto značek implantována do povrchu substrátu.



**Obrázek 5.10:** Snímek perovskitových nanokrystalů ze a) SEM a jemu odpovídající b) chemická mapa vyznačující výskyt gallia. Měřeno Ing. Mgr. T. Šamořílem, Ph.D.

Při pohledu na obrázek 5.10 však pozorujeme výraznou kontaminaci perovskitových krystalů galliovými atomy. U těch perovskitových krystalů, které jsou nejbližší FIB značkám, tak může docházet v důsledku agresivního působení gallia i k destrukci struktury a následnému poklesu intenzity fotoluminiscence. Nanokrystaly v těsné blízkosti jsou tak ze statistiky dávající do souvislosti fotoluminiscenční vlastnosti společně s morfologií a chemickým složením vyřazeny.

Metoda TOF-SIMS nám kromě pohledu shora podává i kvalitativní informaci o přítomnosti chemických prvků v hloubkovém profilu. Taková analýza je provedena na obrázku 5.11.



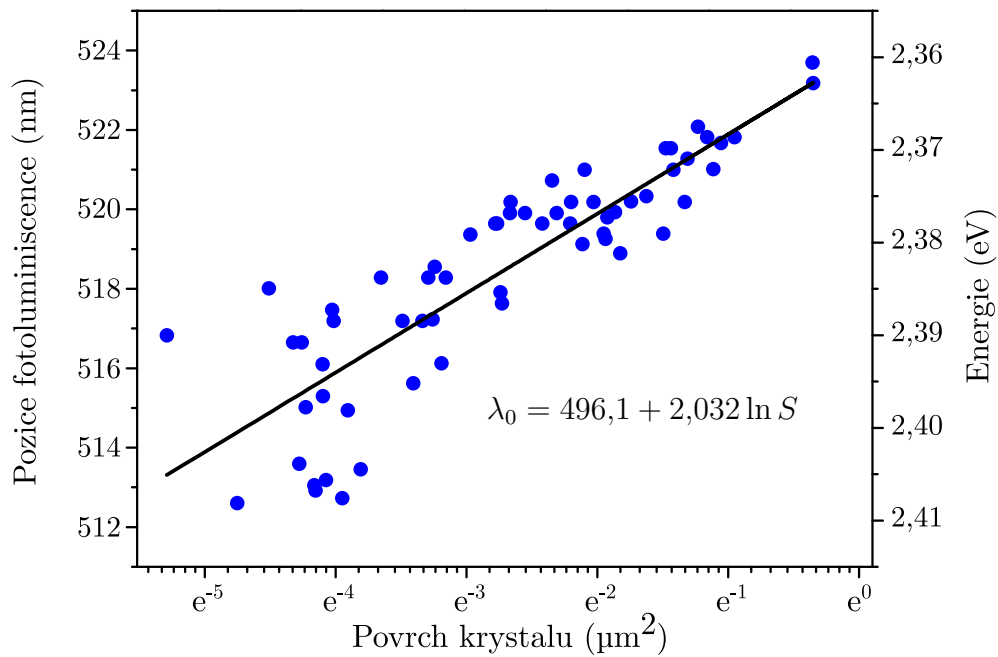
**Obrázek 5.11:** Chemické mapy měřené Ing. Mgr. T. Šamořílem, Ph.D., metodou TOF-SIMS pro prvky a) Cs, b) Pb, c) Br a d) Ga společně s odpovídajícími hloubkovými profily.



Hloubkové profilování bohužel není možné určovat v nanometrech, ale určuje se v tzv. snímcích (z angl. *frames*). Takto sice nemůžeme odhadnout v jaké hloubce se nacházíme, ale můžeme popsat zastoupení prvků na povrchu a poté průběžně sledovat společnou přítomnost prvků v hloubkovém profilu. Povrch vzorku odpovídá snímku 0 a nejhlubší místo hloubkového profilu odpovídá snímku 24.

U atomů cesia (obrázek 5.11) vidíme, že se nachází homogenně v celém hloubkovém profilu kromě prvních několika snímků na povrchu. Menší koncentrace atomů cesia by mohla indikovat přítomnost již zmiňovaných osmistěnnů  $\text{PbBr}_6$  na povrchu krystalů, o jejichž přítomnosti na povrchu perovskitů bylo diskutováno v kapitole 2. Ve prospěch této hypotézy hovoří i téměř homogenní rozložení atomů olova a bromu (obrázek 5.11b, c) v jejich hloubkových profilech, i když signál u těchto prvků nebyl příliš intenzivní, což značně ztěžuje analýzu jejich přítomnosti. V případě hloubkového profilu pro atomy gallia (obrázek 5.11d) je patrné, že gallium je implantováno spíše ve spodních vrstvách substrátu a neulpívá tedy tolik na povrchu.

Po důkladné korelativní analýze dostatečného počtu perovskitových krystalů uvádíme do spojitosti fotoluminiscenční vlastnosti vůči velikosti krystalů. Prvním příkladem této analýzy je graf na obrázku 5.12. Zde do souvislosti dáváme velikost povrchu krystalu a pozici fotoluminiscenčního píku.



**Obrázek 5.12:** Závislost pozice fotoluminiscenčního píku na velikosti povrchu perovskitových nanokrystalů. Data jsou proložena logaritmickou závislostí  $\lambda_0 \propto \ln S$ . Tento vztah platí, pokud  $[\lambda_0] = \text{nm}$  a  $[S] = \text{nm}^2$ .

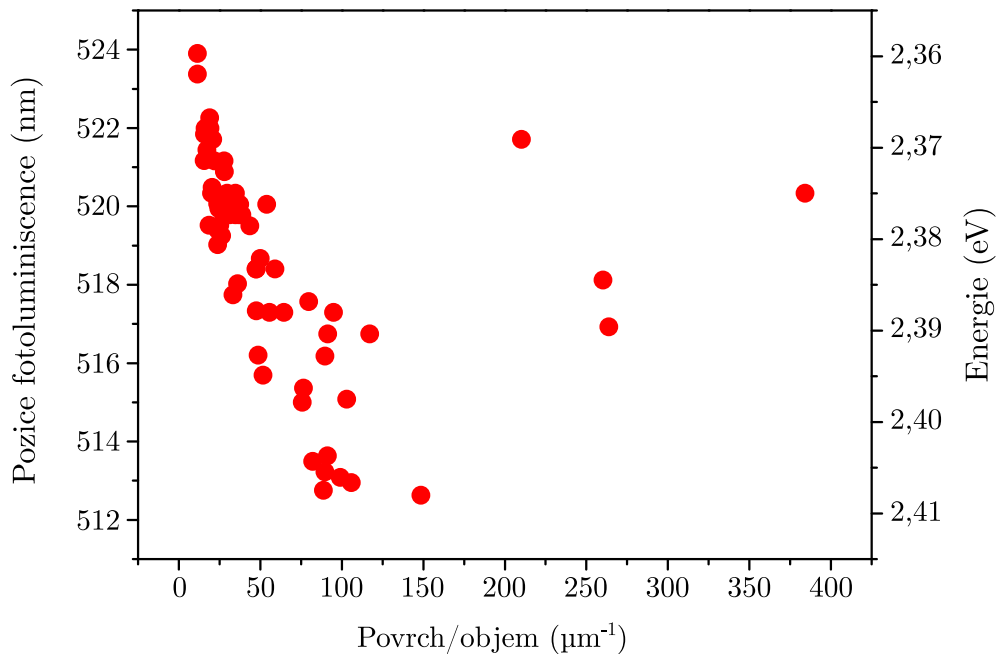
Z této analýzy vyplývá, že pozice fotoluminiscenčního píku  $\lambda_0$  je závislá na velikosti povrchu krystalu  $S$  jako  $\lambda_0 \propto \ln S$ . Tento úkaz jsme se rozhodli pozorovat i ve formě závislosti pozice fotoluminiscenčního píku na poměru povrchu a objemu krystalů. Z fyzikálního hlediska totiž víme, že atomy na povrchu oplývají odlišnými fyzikálními vlastnostmi než atomy uvnitř objemu a také to, že se zmenšujícími se rozměry krystalu hraje povrch mnohem větší roli.

Na obrázku 5.13 vidíme závislost pozice těžiště fotoluminiscence  $\lambda_0$  na poměru povrchu ku objemu krystalu a pozorujeme zde, že čím větší je povrch v porovnání s objemem, tím více se odklání  $\lambda_0$  do nižších vlnových délek a tím pádem i do vyšších energií.

Tento trend jsme se rozhodli popsat pomocí modelu efektivní hmotnosti [20]. V rámci této teorie uvažujeme o vlivu kvantového uvěznění, které nastává se zmenšujícími se rozměry nanočástice. Tu si představujeme jako sférickou potenciálovou jámu s poloměrem  $r$ . Aby byl elektron excitován z valenčního pásu do pásu vodivostního, potřebujeme mu dodat energii rovnou šíři zakázaného pásu  $E_g$ . Pokud se však navíc ocitá elektron ve sférické potenciálové jámě, musíme mu k uvolnění z valenčního pásu dodat ještě navíc energii  $\Delta E$ , která odpovídá hloubce potenciálové jámy. Korigovaná energie odpovídající energiové šíři zakázaného pásu tak odpovídá hodnotě

$$E = E_g + \Delta E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* r^2}, \quad (5.1)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $m^*$  je redukovaná efektivní hmotnost elektronu a díry (viz tabulka 5.1) [20]. V teoretickém modelu efektivní hmotnosti používáme k výpočtu energiové korekce hodnoty prezentované v tabulce 5.1.



**Obrázek 5.13:** Závislost pozice fotoluminiscenčního píku na poměru povrchu ku objemu perovskitových nanokrystalů.

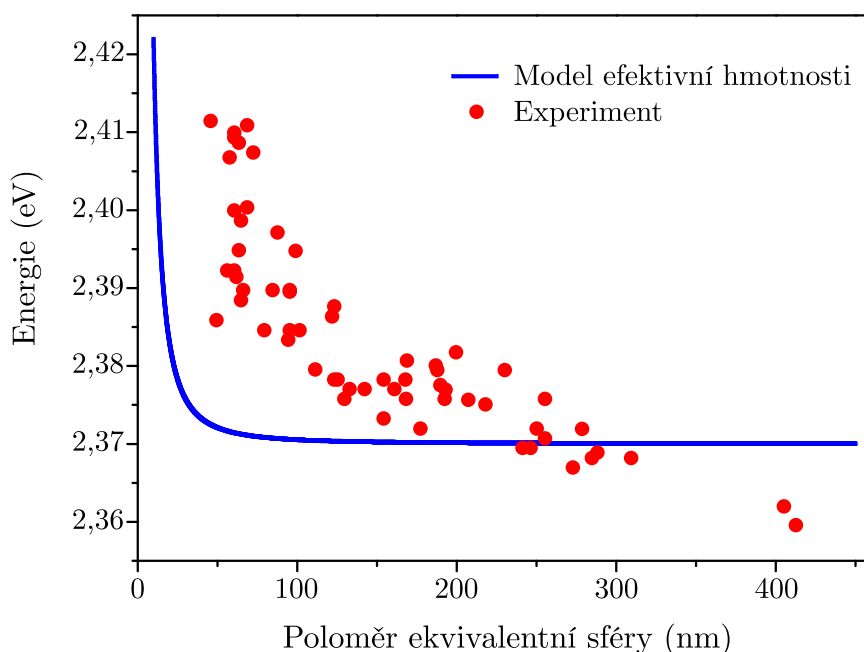
**Tabulka 5.1:** Údaje pro výpočet energiového posuvu v rámci teorie efektivní hmotnosti převzaty z [54, 109]

$E_g$ (eV)	$m_h^*$	$m_e^*$	$m^* = m_h^* m_e^* / (m_h^* + m_e^*)$ (kg)
2,36	$0,14 m_e$	$0,15 m_e$	$6,59645 \cdot 10^{-32}$

Aproximujeme-li perovskitové nanokrystaly ekvivalentními sférami s určitým poloměrem  $r$  a porovnáme-li experimentálně získané hodnoty energie, s jakou vyzařuje světlo ve formě fotoluminiscence odpovídajících krystalů, získáváme graf na obrázku 5.14. Experimentální data kopírují trend teoretického modelu, avšak dochází u nich k patrným odchylkám. Ty mohou být způsobeny několika faktory.

Prvním faktorem je chyba při měření energie, s kterou vyzařuje fotoluminiscence. Dalším faktorem je použití vypočtených hodnot v tabulce 5.1, které nemusí přesně odpovídat našim krystalům, jelikož byly modelovány pro ideální krystaly v rámci teorie funkcionálu hustoty (DFT z angl. *Density Functional Theory*) články [54, 109].

V neposlední řadě se dopouštíme hrubé aproximace, když uvažujeme nanokrystaly perovskitu CsPbBr<sub>3</sub> jako koule s poloměrem  $r$ . Pro přesnější korelaci teoretického modelu s našimi experimentálně získanými daty by bylo zapotřebí provést teoretické DFT výpočty pásové struktury perovskitu CsPbBr<sub>3</sub>, které by lépe odpovídaly našim experimentálním datům.

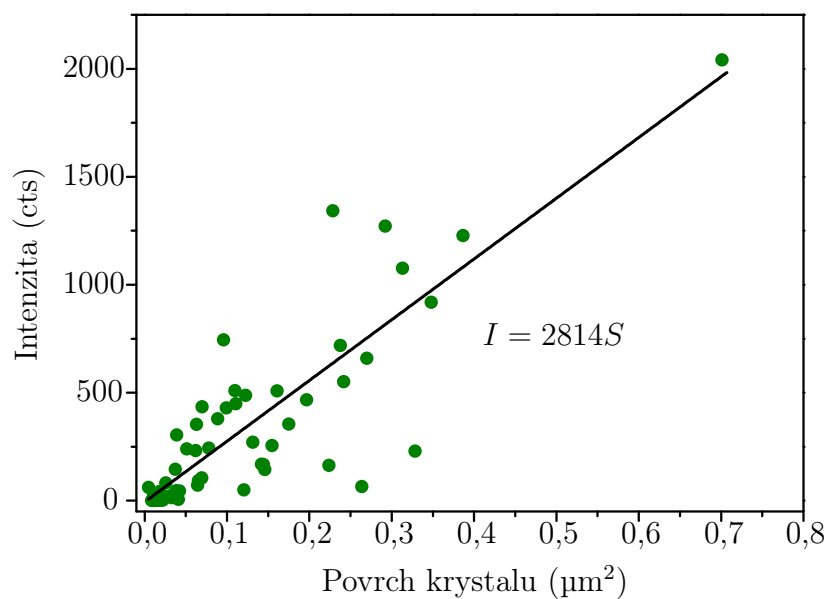


**Obrázek 5.14:** Srovnání teoretického modelu efektivní hmotnosti s experimentálně naměřenými daty pro energii, kterou ve formě světla vyzařuje fotoluminiscence.

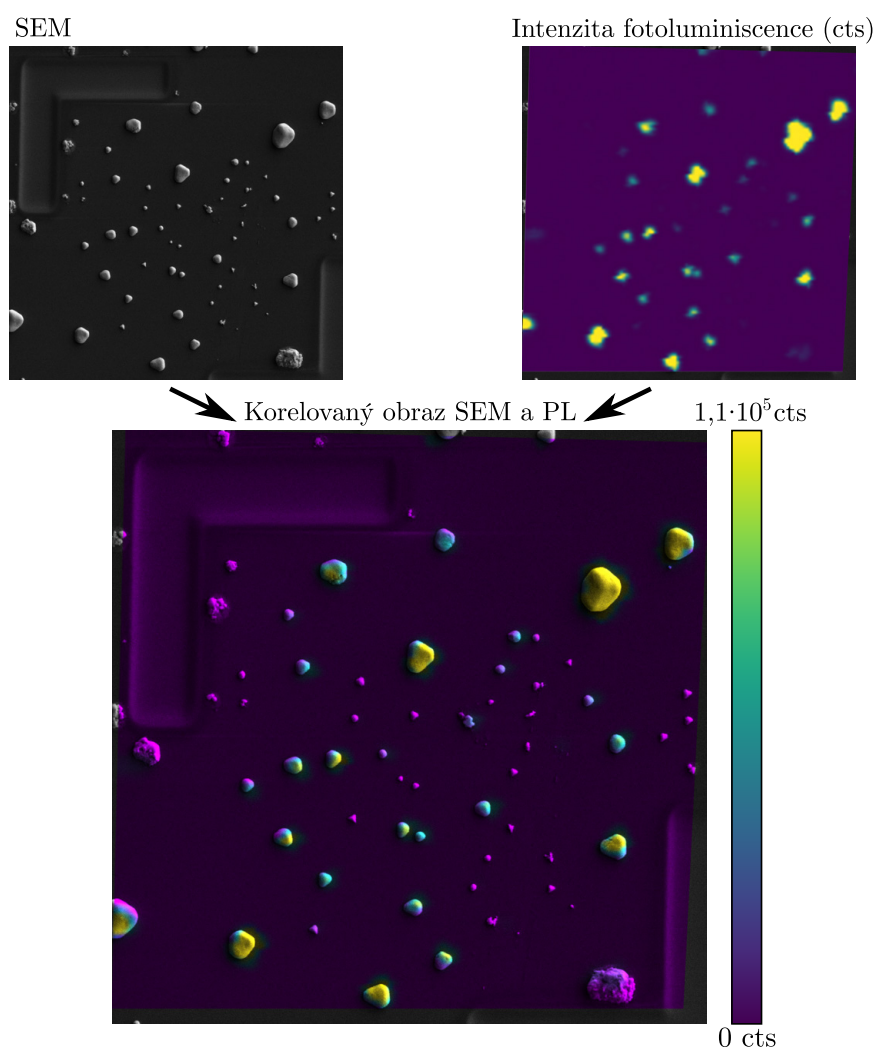
K popsání závislosti intenzity fotoluminiscence jednotlivých krystalů na velikosti jejich povrchu jsme využili dat na obrázku 5.15. Pozorujeme, že intenzita je závislá na povrchu krystalů lineárně  $I \propto S$ . Tato závislost byla určena empiricky na základě proložení dat metodou vážených nejmenších čtverců.

Pro názornější kvalitativní zhodnocení intenzity fotoluminiscence jsme využili metody zpracování obrazu Intenzita-Odstín-Saturace (IHS z angl. *Intensity-Hue-Saturation*). Tato metoda zpracování obrazu je prezentována v literatuře [110] a dopodrobna je rozebrána v Dodatku A. Díky metodě IHS poté můžeme „obarvovat“ snímky ze SEM falešnou škálou barev, která odpovídá intenzitě fotoluminiscence jednotlivých krystalů a potvrdit tak závěry z grafu na obrázku 5.15, tedy že intenzita fotoluminiscence závisí na velikosti povrchu jednotlivých krystalků.





**Obrázek 5.15:** Závislost intenzity fotoluminiscence na velikosti povrchu nanokrystalů. Lineární regrese  $I \propto S$  je provedena metodou vážených nejmenších čtverců.



**Obrázek 5.16:** Korelace snímků ze SEM a fotoluminiscenční mapy metodou zpracování obrazu IHS.

## 6. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala optickou charakterizací nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  metodami s vysokým laterálním rozlišením a využívala pseudo-korelativního přístupu ke studiu fotoluminiscenčních vlastností jednotlivých krystalů  $\text{CsPbBr}_3$  ve vztahu k jejich morfologii a chemickému složení. Morfologie krystalů byla studována metodami SEM, TEM a AFM. Fotoluminiscenční vlastnosti byly studovány konfokální mikroskopií s přidruženou spektrální kamerou či metodou SNOM. Chemická analýza byla prováděna metodami TOF-SIMS, XPS a Ramanovou spektroskopií.

Nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  byly vytvářeny dvěma rozdílnými metodami. Jednalo se o metodu napařování z pevnolátkového prekursoru v podmínkách UHV, nebo metodu rozpuštění perovskitového prekursoru v roztoku dimetylformamidu.

Studie morfologie nanokrystalů perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  odhalila, že napařované perovskity krystalizují s typickou velikostí 150 nm v podobě tří základních geometrických tvarů – jehlan, kulový vrchlík a deformovaný kvádr. Perovskity  $\text{CsPbBr}_3$  připravené rozpuštěním v roztoku krystalizují ve formě nanokrystalů nepravidelných tvarů s typickou velikostí 250 nm nebo ve formě kvádrů s průměrnou velikostí 5  $\mu\text{m}$ .

Při studiu morfologie v UHV SEM a chemického složení Augerovou spektroskopií byly  $\text{CsPbBr}_3$  nanokrystaly vystaveny teplotě 200 °C po dobu 12 hodin. Této teplotě byly vystaveny i během měření. Společný vliv teploty a elektronového svazku o energii 3 kV však způsobil degradaci struktury perovskitových nanokrystalů, která znemožnila jejich strukturální i chemickou analýzu. Na podobný problém jsme narazili v rámci studie jemné krystalické struktury v TEM. Při zobrazování perovskitových krystalů vysokoenergiovým elektronovým svazkem (300 keV) došlo k výraznému poškození perovskitové krystalické struktury, která znemožnila studii jeho krystalické struktury s vyšším rozlišením.

U anorganického perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  byla pozorována intenzivní anti-Stokesova a Stokesova fotoluminiscence na vlnových délkách (510–525) nm. Z fyzikálního hlediska je velmi zajímavá anti-Stokesova fotoluminiscence. Ta u perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  dosahuje vysokých hodnot vnějších kvantových účinností a její přesný fyzikální princip u HOP je předmětem mnoha odborných diskuzí. Neobyčejné fotoluminiscenční vlastnosti perovskitových nanokrystalů jsou předzvěstí budoucí využitelnosti perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  v mnoha optoelektronických aplikacích. Mezi tyto aplikace patří využití HOP pro výrobu fotovoltaiických článků, diod emitujících světlo, scintilátorů, detektorů vysokoenergiového elektromagnetického záření, či konvertorů vlnových délek.

Při studii chemického složení krystalů  $\text{CsPbBr}_3$  jsme metodou XPS odhalili zvýšený obsah cesnatých atomů. Toto porušení stechiometrie bylo pravděpodobně způsobeno

vznikem dvou různých chemických fází:  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  a  $\text{CsPbBr}_3$ . Ve fotoluminiscenčních spektrech se v prvotních experimentech nacházely dva fotoluminiscenční píky. Existenci dvou rozdílných fotoluminiscencí jsme přisoudili současné přítomnosti perovskitů  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  a  $\text{CsPbBr}_3$ . Naše hypotéza se zakládá na chemické analýze perovskitové peletky používané k výrobě HOP metodou napařování. Bylo zjištěno, že se na povrchu peletky vyskytuje tenká vrstva perovskitu  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Předpokládáme, že je tato tenká vrstva zodpovědná za vznik dvou chemických fází a na základě našich experimentů stanovujeme hypotézu, že jakmile dojde k jejímu odpaření, fenomén dvou fotoluminiscenčních módů a tedy existence dvou chemických fází mizí.

Pro stanovení závislosti fotoluminiscenčních vlastností  $\text{CsPbBr}_3$  nanokrystalů na jejich morfologii a chemickém složení jsme použili pseudo-korelativního přístupu. Pomocí metody FIB byly vytvořeny mikrometrové značky, které umožnily analýzu totožných oblastí více metodami. Na základě této studie jsme byli u perovskitových krystalů z roztoku schopni analyzovat individuálně všechny pozorované krystaly a jejich fotoluminiscenční vlastnosti uvést do širších souvislostí. Došlo tak ke korelaci metod AFM, SEM, TOF-SIMS a fotoluminiscenčního mapování.

Prvním úkazem, kterého jsme si z korelovaných měření všimli, byla agresivita galiových iontů, které byly při hloubení FIB značek implantovány i do okolních krystalů. V důsledku toho byla poškozena integrita zasažených krystalů a došlo k vyhasínání či snížení intenzity jejich fotoluminiscence. Rovněž jsme z chemické analýzy usoudili, že chemické složení  $\text{CsPbBr}_3$  krystalů je po celém substrátu víceméně homogenní a že není funkcí velikosti, či tvaru perovskitových krystalů. Žádné chemické nehomogenity neodhalilo ani hloubkové profilování.

Korelace morfologie a fotoluminiscence odhalila dva základní fyzikální jevy. Pozorováním bylo zjištěno, že je intenzita na povrchu krystalů lineárně závislá  $I \propto S$ , což bylo určeno empiricky na základě proložení dat metodou vážených nejmenších čtverců. Čím je krystal perovskitu větší, tím intenzivněji září. Za druhé, sledujeme-li těžiště fotoluminiscenčního píku, zjišťujeme, že vlnová délka  $\lambda_0$ , na které fotoluminiscence vyzařuje, je závislá na velikosti povrchu krystalu  $S$  jako  $\lambda_0 \propto \ln S$ .

Nanokrystaly perovskitu  $\text{CsPbBr}_3$  jsme aproximovali sférami s ekvivalentním poloměrem, což nám umožnilo využít modelu efektivní hmotnosti. Ten se zakládá na fyzikálním principu kvantového uvěznění. Kvantové uvěznění je kvantový efekt, který má vliv na šíři zakázaného pásu energií, a tedy i na posuv fotoluminiscenčního spektra. Naměřená data dobře kopírují trend teoretického modelu. Z toho usuzujeme, že se těžiště fotoluminiscence posouvá do oblasti nižších vlnových délek se zmenšujícími se rozměry perovskitových krystalů vlivem efektu kvantového uvěznění.

Závěrem je nutno říci, že HPO krystaly jsou v posledním desetiletí hojně studovaným materiálem, který je již dnes komerčně dostupný a o něj jeví zájem stále větší počet výzkumných skupin a firem. Studium HOP rozhodně není u konce, jelikož mnoho fyzikálních principů a jevů spojených s jejich unikátními optickými vlastnostmi či elektronovou strukturou zůstává stále nezodpovězených.

# Literatura

1. EINSTEIN, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*. 1905, **322**(6), 132–148. ISSN 00033804. Dostupné z DOI: 10.1002/andp.19053220607.
2. KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, **131**(17), 6050–6051. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: 10.1021/ja809598r.
3. LIU, M.; WAN, Q.; WANG, H.; CARULLI, F. et al. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes. *Nature Photonics*. 2021. ISSN 1749-4885. Dostupné z DOI: 10.1038/s41566-021-00766-2.
4. *World's first graphene-enabled perovskite solar farm trial up and running*. Washington, DC: Royal Society of Chemistry, 2020. Dostupné také z: <[https://chemistryworld.com/news/worlds-first-graphene-enabled-perovskite-solar-farm-trial-up-and-running/4012514.article%5C#/>](https://chemistryworld.com/news/worlds-first-graphene-enabled-perovskite-solar-farm-trial-up-and-running/4012514.article%5C#/).
5. JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews*. 2019, **119**(5), 3036–3103. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.
6. HE, Y.; PETRYK, M.; LIU, Z.; CHICA, D. G. et al. CsPbBr<sub>3</sub> perovskite detectors with 1.4% energy resolution for high-energy gamma-rays. *Nature Photonics*. 2021, **15**(1), 36–42. ISSN 1749-4885. Dostupné z DOI: 10.1038/s41566-020-00727-1.
7. XU, Y.-F.; YANG, M.-Z.; CHEN, B.-X.; WANG, X.-D. et al. A CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, **139**(16), 5660–5663. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: 10.1021/jacs.7b00489.
8. QIU, W.; XIAO, Z.; ROH, K.; NOEL, N. K. et al. Mixed Lead–Tin Halide Perovskites for Efficient and Wavelength-Tunable Near-Infrared Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2018, **31**(3). ISSN 0935-9648. Dostupné z DOI: 10.1002/adma.201806105.

9. LI, Z.; SUN, F.; ZHENG, Z.; CHEN, J. et al. High-Quality All-Inorganic Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> Microsheet Crystals as Low-Loss Subwavelength Exciton–Polariton Waveguides. *Nano Letters*. 2021, **21**(4), 1822–1830. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c04908.
10. ROMAN, B. J.; SHELDON, M. T. Six-fold plasmonic enhancement of thermal scavenging via CsPbBr<sub>3</sub> anti-Stokes photoluminescence. *Nanophotonics*. 2019, **8**(4), 599–605. ISSN 2192-8614. Dostupné z DOI: 10.1515/nanoph-2018-0196.
11. WIEDEMANN, E. Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz I. Abhandlung. *Annalen der Physik und Chemie*. 1888, **270**(7), 446–463. ISSN 00033804. Dostupné z DOI: 10.1002/andp.18882700703.
12. GRIBKOVSKII, V. P.; VIJ, D. R. Theory of Luminiscence. In: *Luminiscence of Solids*. 1st edition. New York: Springer Science+Business Media, 1998, s. 1–40. ISBN 978-1-4615-5361-8.
13. VAVILOV, S. I. *O „teplém“ a „studeném“ světle : tepelné záření a luminiscence*. 1. vyd. Praha : Přírodovědecké vydavatelství: Přírodovědecké vydavatelství, 1951.
14. SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. *Fundamentals of photonics*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2007. ISBN 978-0-471-35832-9.
15. KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken: Wiley, 2005. ISBN 04-714-1526-X.
16. FOX, M. *Optical properties of solids*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-019-9573-370.
17. IBACH, H.; LÜTH, H. *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*. 4th ed. New York: Springer, 2009. ISBN 978-3-540-93803-3.
18. BASSANI, G. F.; PARRAVICINI, G. P. *Electronic states and optical transitions in solids*. 1st ed. New York: Pergamon Press, 1975. ISBN 0-08-016846-9.
19. CELÝ, J. *Kvazičástice v pevných látkách*. 2. vyd. Praha: VUTUM, 2004. ISBN 978-80-214-2611-5.
20. YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. 4th ed. Berlin: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-00709-5.
21. SHIGEO, S.; VIJ, D. R. Photoluminescence. In: *Luminiscence of Solids*. 1st edition. New York: Springer Science+Business Media, 1998, s. 95–133. ISBN 978-1-4615-5361-8.
22. FRIES, F.; REINEKE, S. Statistical treatment of Photoluminescence Quantum Yield Measurements. *Scientific Reports*. 2019, **9**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z DOI: 10.1038/s41598-019-51718-4.
23. WAWILOW, S. J. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen. *Zeitschrift für Physik*. 1924, **22**(1), 266–272. ISSN 1434-6001. Dostupné z DOI: 10.1007/BF01328130.

24. JAMESON, D. M. *Introduction to fluorescence*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press, 2015. ISBN 978-1439806043.
25. STOKES, G. G. On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1852, **142**, 463–562. ISSN 02610523. Dostupné také z: <<http://www.jstor.org/stable/108550>>.
26. MERGENTHALER, K.; ANTTU, N.; VAINORIUS, N.; AGHAEIPOUR, M. et al. Anti-Stokes photoluminescence probing k-conservation and thermalization of minority carriers in degenerately doped semiconductors. *Nature Communications*. 2017, **8**. ISSN 20411723. Dostupné z DOI: 10.1038/s41467-017-01817-5.
27. AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews*. 2004, **104**(1), 139–174. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: 10.1021/cr020357g.
28. ZHU, X.; SU, Q.; FENG, W.; LI, F. Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications. *Chem. Soc. Rev.* 2017, **46**, 1025–1039. Dostupné z DOI: 10.1039/C6CS00415F.
29. DENK, W.; STRICKLER, J.; WEBB, W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*. 1990-04-06, **248**(4951), 73–76. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: 10.1126/science.2321027.
30. COHEN, B. E. Beyond fluorescence. *Nature*. 2010, **467**(7314), 407–408. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/467407a.
31. KURIKI, K.; KOBAYASHI, T.; IMAI, N.; TAMURA, T. et al. High-efficiency organic dye-doped polymer optical fiber lasers. *Applied Physics Letters*. 2000, **77**(3), 331–333. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.126967.
32. HE, G. S.; BHAWALKAR, J. D.; ZHAO, C. F.; PARK, C. K. et al. Upconversion dye-doped polymer fiber laser. *Applied Physics Letters*. 1996, **68**(25), 3549–3551. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.116633.
33. KACHYNSKI, A. V.; KUZMIN, A. N.; PUDAVAR, H. E.; PRASAD, P. N. Three-dimensional confocal thermal imaging using anti-Stokes luminescence. *Applied Physics Letters*. 2005, **87**(2). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1993761.
34. BOYD, R. W.; TOWNES, C. H. An infrared upconverter for astronomical imaging. *Applied Physics Letters*. 1977, **31**(7), 440–442. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.89733.
35. ABBAS, M. M.; KOSTIUK, T.; OGILVIE, K. W. Infrared upconversion for astronomical applications. *Applied Optics*. 1976, **15**(4). ISSN 0003-6935. Dostupné z DOI: 10.1364/AO.15.000961.
36. FISCHER, S.; IVATURI, A.; JAKOB, P.; KRÄMER, K. W. et al. Upconversion solar cell measurements under real sunlight. *Optical Materials*. 2018, **84**, 389–395. ISSN 09253467. Dostupné z DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.072.



37. GAN, Z.; WU, X.; ZHOU, G.; SHEN, J. et al. Is There Real Upconversion Photoluminescence from Graphene Quantum Dots? *Advanced Optical Materials*. 2013, **1**(8), 554–558. ISSN 21951071. Dostupné z DOI: 10.1002/adom.201300152.
38. SARK, W. G. van; WILD, J. de; RATH, J. K.; MEIJERINK, A. et al. Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters*. 2013, **8**(1). ISSN 1556-276X. Dostupné z DOI: 10.1186/1556-276X-8-81.
39. WENK, H.-R.; BULAKH, A. *Minerals: Their Constitution and Origin*. 2nd edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN 978-0-521-82238-1.
40. AKKERMAN, Q. A.; RAINÒ, G.; KOVALENKO, M. V.; MANNA, L. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nature Materials*. 2018, **17**(5), 394–405. ISSN 1476-1122. Dostupné z DOI: 10.1038/s41563-018-0018-4.
41. KOVALENKO, M. V.; PROTESESCU, L.; BODNARCHUK, M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*. 2017, **358**(6364), 745–750. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: 10.1126/science.aam7093.
42. WELLS, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1893, **3**(1), 195–210. ISSN 08631778. Dostupné z DOI: 10.1002/zaac.18930030124.
43. MÖLLER, C. K. A Phase Transition in Cæsium Plumbochloride. *Nature*. 1957, **180**(4593), 981–982. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/180981a0.
44. WEBER, D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978, **33**(12), 1443–1445. ISSN 1865-7117. Dostupné z DOI: 10.1515/znb-1978-1214.
45. PAPAVALASSIOU, G. C.; PAGONA, G.; KAROUSIS, N.; MOUSDIS, G. A. et al. Nanocrystalline/microcrystalline materials based on lead-halide units. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, **22**(17). ISSN 0959-9428. Dostupné z DOI: 10.1039/c2jm15783g.
46. WEI, H.; HUANG, J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection. *Nature Communications*. 2019, **10**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z DOI: 10.1038/s41467-019-08981-w.
47. HUANG, H.; BODNARCHUK, M. I.; KERSHAW, S. V.; KOVALENKO, M. V. et al. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance. *ACS Energy Letters*. 2017, **2**(9), 2071–2083. ISSN 2380-8195. Dostupné z DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00547.
48. MAO, W.; HALL, C. R.; BERNARDI, S.; CHENG, Y.-B. et al. Light-induced reversal of ion segregation in mixed-halide perovskites. *Nature Materials*. 2021, **20**(1), 55–61. ISSN 1476-1122. Dostupné z DOI: 10.1038/s41563-020-00826-y.
49. ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Physical Chemistry*. 8th edition. New York: W. H. Freeman, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.

50. KANG, J.; WANG, L.-W. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017, **8**(2), 489–493. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02800.
51. BALL, J. M.; PETROZZA, A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. *Nature Energy*. 2016, **1**(11), 1–13. ISSN 2058-7546. Dostupné z DOI: 10.1038/nenergy.2016.149.
52. BRANDT, R. E.; POINDEXTER, J. R.; GORAI, P.; KURCHIN, R. C. et al. Searching for “Defect-Tolerant” Photovoltaic Materials: Combined Theoretical and Experimental Screening. *Chemistry of Materials*. 2017, **29**(11), 4667–4674. ISSN 0897-4756. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05496.
53. LIU, F.; ZHANG, Y.; DING, C.; KOBAYASHI, S. et al. Highly Luminescent Phase-Stable CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots Achieving Near 100% Absolute Photoluminescence Quantum Yield. *ACS Nano*. 2017, **11**(10), 10373–10383. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/acsnano.7b05442.
54. PROTESESCU, L.; YAKUNIN, S.; BODNARCHUK, M. I.; KRIEG, F. et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters*. 2015, **15**(6), 3692–3696. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/nl5048779.
55. BRENNAN, M. C.; FORDE, A.; ZHUKOVSKYI, M.; BAUBLIS, A. J. et al. Universal Size-Dependent Stokes Shifts in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020, **11**(13), 4937–4944. ISSN 1948-7185. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c01407.
56. SAYIGH, A. *Comprehensive Renewable Energy*. 1st edition. Amsterdam: Elsevier, 2012. ISBN 978-0-08-087873-7.
57. BRENNAN, M. C.; HERR, J. E.; NGUYEN-BECK, T. S.; ZINNA, J. et al. Origin of the Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, **139**(35), 12201–12208. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: 10.1021/jacs.7b05683.
58. GAN, Z.; CHEN, W.; YUAN, L.; CAO, G. et al. External stokes shift of perovskite nanocrystals enlarged by photon recycling. *Applied Physics Letters*. 2019, **114**(1). ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.5081805.
59. GUO, Y.; YAFFE, O.; HULL, T. D.; OWEN, J. S. et al. Dynamic emission Stokes shift and liquid-like dielectric solvation of band edge carriers in lead-halide perovskites. *Nature Communications*. 2019, **10**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z DOI: 10.1038/s41467-019-09057-5.
60. MOROZOV, Y. V.; ZHANG, S.; BRENNAN, M. C.; JANKO, B. et al. Photoluminescence Up-Conversion in CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals. *ACS Energy Letters*. 2017, **2**(10), 2514–2515. ISSN 2380-8195. Dostupné z DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00902.

61. WANG, Y.; LI, X.; ZHAO, X.; XIAO, L. et al. Nonlinear Absorption and Low-Threshold Multiphoton Pumped Stimulated Emission from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals. *Nano Letters*. 2015, **16**(1), 448–453. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04110.
62. WALTERS, G.; SUTHERLAND, B. R.; HOOGLAND, S.; SHI, D. et al. Two-Photon Absorption in Organometallic Bromide Perovskites. *ACS Nano*. 2015, **9**(9), 9340–9346. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nano.5b03308.
63. HA, S.-T.; SHEN, C.; ZHANG, J.; XIONG, Q. Laser cooling of organic–inorganic lead halide perovskites. *Nature Photonics*. 2016, **10**(2), 115–121. ISSN 1749-4885. Dostupné z DOI: 10.1038/nphoton.2015.243.
64. ZHANG, W.; YE, Y.; LIU, C.; WANG, J. et al. Two-Step Anti-Stokes Photoluminescence of CsPbX<sub>3</sub> Nanocrystals. *Advanced Optical Materials*. 2021, **9**(6). ISSN 2195-1071. Dostupné z DOI: 10.1002/adom.202001885.
65. *COMPOUND SUMMARY Thiocyanate*. National Center for Biotechnology Information 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Library of Medicine, 2021. Dostupné také z: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiocyanate>>.
66. KOSCHER, B. A.; SWABECK, J. K.; BRONSTEIN, N. D.; ALIVISATOS, A. P. Essentially Trap-Free CsPbBr<sub>3</sub> Colloidal Nanocrystals by Postsynthetic Thiocyanate Surface Treatment. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, **139**(19), 6566–6569. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: 10.1021/jacs.7b02817.
67. ALSALLOUM, A. Y.; TUREDI, B.; ALMASABI, K.; ZHENG, X. et al. 22.8%-Efficient single-crystal mixed-cation inverted perovskite solar cells with a near-optimal bandgap. 2021. ISSN 1754-5692. Dostupné z DOI: 10.1039/D0EE03839C.
68. GAONKAR, H.; ZHU, J.; KOTTOKKARAN, R.; BHAGERI, B. et al. Thermally Stable, Efficient, Vapor Deposited Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*. 2020, **3**(4), 3497–3503. ISSN 2574-0962. Dostupné z DOI: 10.1021/acsaem.0c00010.
69. WANG, T.; YANG, Z.; YANG, L.; YU, X. et al. Atomic-Scale Insights into the Dynamics of Growth and Degradation of All-Inorganic Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020, **11**(12), 4618–4624. ISSN 1948-7185. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c01220.
70. YANG, Y.; OSTROWSKI, D. P.; FRANCE, R. M.; ZHU, K. et al. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites. *Nature Photonics*. 2016, **10**(1), 53–59. ISSN 1749-4885. Dostupné z DOI: 10.1038/nphoton.2015.213.
71. KIRK, A. P.; FISCHETTI, M. V. Fundamental limitations of hot-carrier solar cells. *Physical Review B*. 2012, **86**(16). ISSN 1098-0121. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.86.165206.
72. YANG, J.; WEN, X.; XIA, H.; SHENG, R. et al. Acoustic-optical phonon up-conversion and hot-phonon bottleneck in lead-halide perovskites. *Nature Communications*. 2017, **8**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z DOI: 10.1038/ncomms14120.

73. AHARONOVICH, I.; ENGLUND, D.; TOTH, M. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*. 2016, **10**(10), 631–641. ISSN 1749-4885. Dostupné z DOI: 10.1038/nphoton.2016.186.
74. EFROS, A. L.; NESBITT, D. J. Origin and control of blinking in quantum dots. *Nature Nanotechnology*. 2016, **11**(8), 661–671. ISSN 1748-3387. Dostupné z DOI: 10.1038/nnano.2016.140.
75. RAINÒ, G.; NEDELCU, G.; PROTESESCU, L.; BODNARCHUK, M. I. et al. Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature: Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure. *ACS Nano*. 2016, **10**(2), 2485–2490. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/acsnano.5b07328.
76. BECKER, M. A.; VAXENBURG, R.; NEDELCU, G.; SERCEL, P. C. et al. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites. *Nature*. 2018, **553**(7687), 189–193. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/nature25147.
77. KO, J.; MA, K.; JOUNG, J. F.; PARK, S. et al. Ligand-Assisted Direct Photolithography of Perovskite Nanocrystals Encapsulated with Multifunctional Polymer Ligands for Stable, Full-Colored, High-Resolution Displays. *Nano Letters*. 2021, **21**(5), 2288–2295. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c00134.
78. REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. 1st ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 978-3-540-38967-5.
79. SHAH, F. A.; RUSCSÁK, K.; PALMQUIST, A. 50 years of scanning electron microscopy of bone—a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease, and taphonomy. *Bone Research*. 2019, **7**(1). ISSN 2095-6231. Dostupné z DOI: 10.1038/s41413-019-0053-z.
80. RUGAR, D.; HANSMA, P. Atomic Force Microscopy. *Physics Today*. 1990, **43**(10), 23–30. ISSN 0031-9228. Dostupné z DOI: 10.1063/1.881238.
81. ABBE, E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Arch. mikrosk. Anat. Entwicklungsmech.* 1873, **9**, 413–468.
82. MURPHY, D. B. *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. New York: Wiley-Liss, 2001. ISBN 047125391X.
83. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Diffraction. In: *Fundamentals of physics*. 9th edition. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2011, s. 990–1021. ISBN 9780470469088.
84. NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of nano-optics*. 1. edition. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006. ISBN 978-0-521-83224-3.

85. BETZIG, E.; TRAUTMANN, J. K.; HARRIS, T. D.; WEINER, J. S. et al. Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometric Scale. *Science*. 1991, **251**(5000), 1468–1470. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: 10.1126/science.251.5000.1468.
86. HECHT, B.; SICK, B.; WILD, U. P.; DECKERT, V. et al. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. *The Journal of Chemical Physics*. 2000, **112**(18), 7761–7774. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.481382.
87. PAWLEY, J. *Handbook Of Biological Confocal Microscopy*. 3rd edition. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2006. ISBN 978-0-387-45524-2.
88. PALMER, C. *Diffraction grating handbook*. 8th edition. New York: MKS Instruments, Inc., 2020. Dostupné také z: <[https://www.researchgate.net/publication/339913143\\_DIFFRACTION\\_GRATING\\_HANDBOOK\\_eighth\\_edition](https://www.researchgate.net/publication/339913143_DIFFRACTION_GRATING_HANDBOOK_eighth_edition)>.
89. HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and Spectroscopy: Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. 2nd ed. New York: Dover Publications Inc. (Verlag), 1990. ISBN 978-0-486-66144-5.
90. *What are the Basic Principles of Raman Spectroscopy* [online]. Oxford: Oxford Instruments, 2021 [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <<https://andor.oxinst.com/learning/view/article/raman-spectroscopy>>.
91. *TOF-SIMS: materials analysis by mass spectrometry*. 2nd edition. Chichester: IM Publications, 2013. ISBN 9781906715175.
92. SALEEM, M.; GALLA, H.-J. Surface view of the lateral organization of lipids and proteins in lung surfactant model systems—A ToF-SIMS approach: Identification and Chemical Imaging. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. 2010, **1798**(4), 730–740. ISBN 9780470741917. ISSN 00052736. Dostupné z DOI: 10.1016/j.bbamem.2009.10.011.
93. KOLLMER, F.; PAUL, W.; KREHL, M.; NIEHUIS, E. Ultra high spatial resolution SIMS with cluster ions - approaching the physical limits. *Surface and Interface Analysis*. 2013, **45**(1), 312–314. ISSN 01422421. Dostupné z DOI: 10.1002/sia.5093.
94. STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; PETERS, J. A.; LIU, Z. et al. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: A New Material for High-Energy Radiation Detection. *Crystal Growth & Design*. 2013, **13**(7), 2722–2727. ISSN 1528-7483. Dostupné z DOI: 10.1021/cg400645t.
95. *Suction Filtration* [online]. California: MindTouch, 2021 [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <<https://chem.libretexts.org/@go/page/93376>>.
96. JIN, F.; ZHAO, B.; CHU, B.; ZHAO, H. et al. Morphology control towards bright and stable inorganic halide perovskite light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018, **6**(6), 1573–1578. ISSN 2050-7526. Dostupné z DOI: 10.1039/C7TC04631F.

97. AUGER, P. The Auger effect. *Surface Science*. 1975, **48**(1), 1–8. ISSN 00396028. Dostupné z DOI: 10.1016/0039-6028(75)90306-4.
98. *Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software* [online]. Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute, 2004 [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <<http://gwyddion.net/>>.
99. REIMER, L.; KOHL, H. *Transmission electron microscopy: physics of image formation*. 5th ed. New York: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-34758-5.
100. DANG, Z.; SHAMSI, J.; PALAZON, F.; IMRAN, M. et al. In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electron Beam-Induced Transformations in Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*. 2017, **11**(2), 2124–2132. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/acsnano.6b08324.
101. BRENNAN, M. C.; KUNO, M.; ROUVIMOV, S. Crystal Structure of Individual CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocubes. *Inorganic Chemistry*. 2019-01-04, **58**(2), 1555–1560. ISSN 0020-1669. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03078.
102. CHA, J.-H.; HAN, J. H.; YIN, W.; PARK, C. et al. Photoresponse of CsPbBr<sub>3</sub> and Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> Perovskite Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017-01-20, **8**(3), 565–570. ISSN 1948-7185. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b02763.
103. WATTS, J. F. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2nd edition. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd., 2019. ISBN 9781119417651.
104. *CasaXPS* [online]. Casa Software Ltd, 2020 [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <<http://www.casaxps.com/>>.
105. TOUGAARD, S. Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*. 1988, **11**(9), 453–472. ISSN 0142-2421. Dostupné z DOI: 10.1002/sia.740110902.
106. WALTON, J.; WINCOTT, P.; FAIRLEY, N.; CARRICK, A. *Peak Fitting with CasaXPS: A Casa Pocket Book*. United Kingdom: Accolyte Science, 2010. ISBN 978-0954953317.
107. HOFFMANN, E. D.; STROOBANT, V. *Mass spectrometry: principles and applications*. Third edition. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-470-03311-1.
108. MELNGAILIS, J. Focused ion beam technology and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1987, **5**(2), 469–495. ISSN 0734211X. Dostupné z DOI: 10.1116/1.583937.
109. AHMAD, M.; REHMAN, G.; ALI, L.; SHAFIQ, M. et al. Structural, electronic and optical properties of CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **705**, 828–839. ISSN 09258388. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.147.



110. VOLLNHALS, F.; AUDINOT, J.-N.; WIRTZ, T.; MERCIER-BONIN, M. et al. Correlative Microscopy Combining Secondary Ion Mass Spectrometry and Electron Microscopy: Comparison of Intensity–Hue–Saturation and Laplacian Pyramid Methods for Image Fusion. *Analytical Chemistry*. 2017-10-05, **89**(20), 10702–10710. ISSN 0003-2700. Dostupné z DOI: 10 . 1021 / acs . analchem . 7b01256.
111. SCHLÜTER, M. *Color transform from RGB to IHS and back* [online]. Hochschule Mainz University of Applied Sciences, 2015 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <[https://ij.ms3d.de/pdf/ihs\\_transforms.pdf](https://ij.ms3d.de/pdf/ihs_transforms.pdf)>.

# Seznam zkratek

AFM .....	Mikroskopie atomárních sil, z angl. <i>Atomic Force Microscopy</i>
BSE .....	Zpětně odražené elektrony, z angl. <i>Back-Scattered Electrons</i>
CEITEC .....	Středoevropský technologický institut, z angl. <i>Central European Institute of Technology</i>
CHS .....	Vázaný děrový stav, z angl. <i>Confined Hole State</i>
CPEM .....	Korelativní hrotová a elektronová mikroskopie, z angl. <i>Corelative Probe and Electron Microscopy</i>
DFT .....	Teorie funkcionálu hustoty, z angl. <i>Density Functional Theory</i>
FA .....	Formamidin
FIB .....	Fokusovaný iontový svazek, z angl. <i>Focused Ion Beam</i>
FSI .....	Fakulta strojního inženýrství
FWHM .....	Šířka na polovině maximální hodnoty, z angl. <i>Full Width at Half Maximum</i>
HOP .....	Halogenidové olovnaté perovskity
IHS .....	Intenzita-odstín-saturace, z angl. <i>Intensity-Hue-Saturation</i>
ITO .....	Oxid india a cínu, z angl. <i>Indium Tin Oxide</i>
MA .....	Metylamin
NIR .....	Blízká infračervená oblast, z angl. <i>Near-InfraRed</i>
NK .....	Nanokrystaly
PL .....	Fotoluminiscence, z angl. <i>Photoluminescence</i>
R.S.F. ....	Faktor relativní citlivosti, z angl. <i>Relative Sensitivity Factor</i>
RGB .....	Červená-zelená-modrá, z angl. <i>Red-Green-Blue</i>
SE .....	Sekundární elektrony, z angl. <i>Secondary Electrons</i>
SEM .....	Rastrovací elektronový mikroskop, z angl. <i>Scanning Electron Microscope</i>
SIMS .....	Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů, z angl. <i>Secondary Ions Mass Spectrometry</i>
SNOM .....	Rastrovací optický mikroskop v blízkém poli, z angl. <i>Scanning Near-field Optical Microscope</i>
TOF .....	Doba letu, z angl. <i>Time Of Flight</i>
UHV .....	Ultra-vysoké vakuum, z angl. <i>Ultra-high vacuum</i>
VUT .....	Vysoké učení technické v Brně
WIS .....	Weizmannův institut věd

XPS.....	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie, z angl. <i>X-ray Photo-electron Spectroscopy</i>
ÚFI.....	Ústav fyzikálního inženýrství

# Dodatek A - Metoda zpracování obrazu IHS

Základem metody IHS prezentované na straně 76 je převod mezi barevnými kanály červená-zelená-modrá (RGB z angl. *Red-Green-Blue*) a intenzita-odstín-saturace (IHS). Transformace z RGB do IHS je provedena na základě následujících rovnic:

$$0 \leq R \leq 1, \quad 0 \leq G \leq 1, \quad 0 \leq B \leq 1, \quad (6.1)$$

není tak použita klasická 256 bitová reprezentace a hodnoty barevných kanálů jsou normovány. Intenzita je spočtena jako

$$I = R + G + B. \quad (6.2)$$

Transformace do kanálu odstínu je zprostředkována rovnicemi

$$H = \begin{cases} \frac{G-B}{I-3B} & \text{pokud } B = \min(R, G, B), \\ \frac{G-R}{I-3R} + 1 & \text{pokud } R = \min(R, G, B), \\ \frac{R-G}{I-3G} + 2 & \text{pokud } G = \min(R, G, B) \end{cases} \quad (6.3)$$

a transformace do kanálu saturace

$$S = \begin{cases} \frac{I-3B}{I} & \text{pokud } 0 \leq H \leq 1, \\ \frac{I-3R}{I} & \text{pokud } 1 \leq H \leq 2, \\ \frac{I-3G}{I} & \text{pokud } 2 \leq H \leq 3. \end{cases} \quad (6.4)$$

Zpětná transformace IHS  $\rightarrow$  RGB následuje rovnice

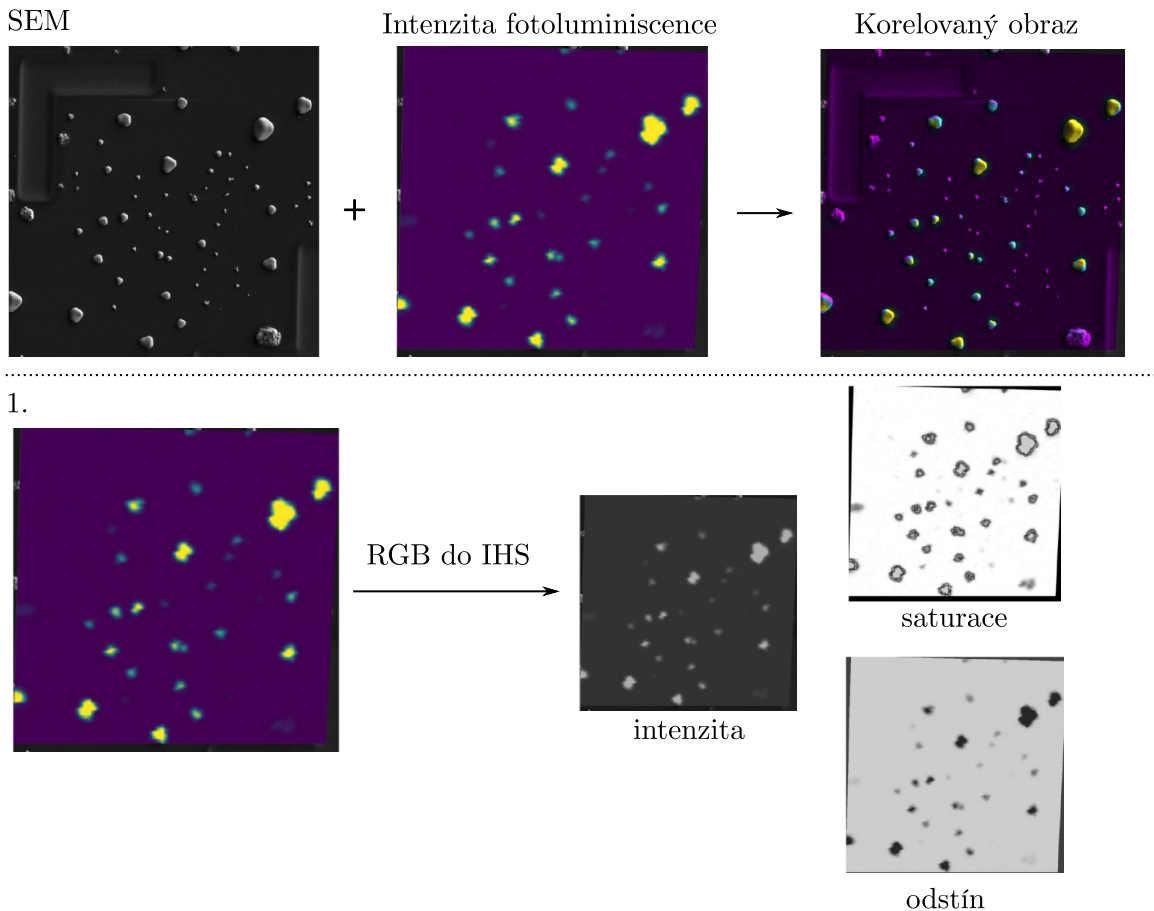
$$0 \leq I \leq 3, \quad 0 \leq H \leq 3, \quad 0 \leq S \leq 1, \quad (6.5)$$

$$R = \begin{cases} \frac{I(1+2S-3SH)}{3} & \text{pokud } 0 \leq H \leq 1, \\ \frac{I(2-S)}{3} & \text{pokud } 1 \leq H \leq 2, \\ \frac{I(1-S+3S(H-2))}{3} & \text{pokud } 2 \leq H \leq 3, \end{cases} \quad (6.6)$$

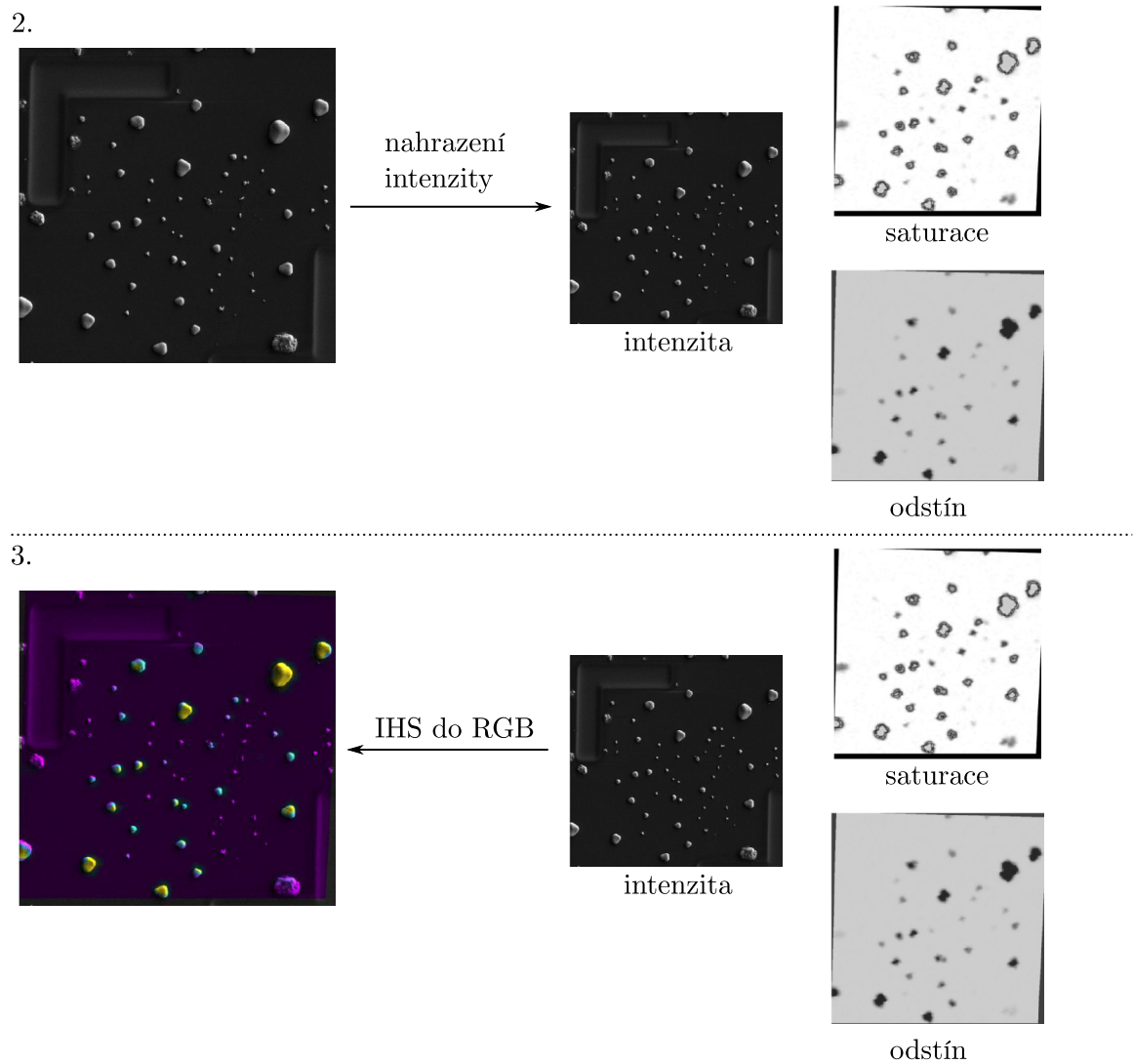
$$G = \begin{cases} \frac{I(1-S+3SH)}{3} & \text{pokud } 0 \leq H \leq 1, \\ \frac{I(1+2S-3S(H-1))}{3} & \text{pokud } 1 \leq H \leq 2, \\ \frac{I(1-S)}{3} & \text{pokud } 2 \leq H \leq 3, \end{cases} \quad (6.7)$$

$$B = \begin{cases} \frac{I(1-S)}{3} & \text{pokud } 0 \leq H \leq 1, \\ \frac{I(1-S+3S(H-1))}{3} & \text{pokud } 1 \leq H \leq 2, \\ \frac{I(1+2S-3S(H-2))}{3} & \text{pokud } 2 \leq H \leq 3. \end{cases} \quad (6.8)$$

Tyto transformační vztahy byly brány z literatury [111]. Proces korelace obrazu je brán z článku [110] a jeho schéma je zobrazeno na obrázku 6.1 a 6.2. Fotoluminiscenční nebo jiná spektrální mapa je sesazena se snímkem ze SEM. Dále je rozložena z kanálů RGB na kanály IHS. Kanál  $I$ , který nese informaci o kontrastu a detailech, je následně nahrazen snímkem ze SEM a zbylé dva kanály  $H, S$ , nesoucí informace o barvách fotoluminiscenční mapy, jsou použity společně s obrázkem s vysokým rozlišením k transformaci zpět do kanálu RGB. K tomuto procesu lze klasicky využít například program ImageJ nebo vestavěné funkce programu Matlab či Python.



**Obrázek 6.1:** Schéma procesu korelace obrazu metodou IHS.



**Obrázek 6.2:** Schéma procesu korelace obrazu metodou IHS.